

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03C 1/005

G03C 1/035

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00134408.0

[43] 公开日 2001 年 5 月 16 日

[11] 公开号 CN 1295267A

[22] 申请日 2000.11.8 [21] 申请号 00134408.0

[30] 优先权

[32] 1999.11.8 [33] JP [31] 316956/1999

[71] 申请人 柯尼卡株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 杉本英夫 石川贞康

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 58 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 卤化银乳液和卤化银彩色照相材料

[57] 摘要

本发明公开了一种卤化银乳液,其含有卤化银颗粒,其中全部卤化银颗粒的颗粒直径的变化系数不超过 25%、其中总颗粒投影面积的至少 50% 被片状颗粒所占,所说的片状颗粒具有两个双平面和不少于 6 的纵横比,并且满足以下必要条件(1): $1.0 = b/a = 1.3$ 。本发明还公开了含有该卤化银乳液的照相材料。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

BEST AVAILABLE COPY

# 权利要求书

- 1、一种含有卤化银颗粒的卤化银乳液，其中全部卤化银颗粒的颗粒直径的变化系数不超过 25%、其中总颗粒投影面积的至少 50%被片状颗粒所占，所说的片状颗粒具有两个双平面和不少于 6 的纵横比，并且满足以下必要条件(1)：

$$1.0 = b/a = 1.3$$

其中在一个主要面和离其最近的双平面之间的距离、以及另一个主要面和离其最近的双平面之间的距离之中，"a"是较短的距离且"b"是较长的距离。

- 2、权利要求1所述的卤化银乳液，其中至少50%数量的片状颗粒被每个颗粒中具有10个错位线或更多的片状颗粒所占，所说的错位线位于颗粒的周边区域并且被错位线占据的区域的面积比为主要面的5-40%并且面积比的变化系数不超过30%。

- 3、权利要求1所述的卤化银乳液，其中乳液中所含卤化银颗粒的颗粒厚度的变化系数不超过 30%。

- 4、权利要求2所述的卤化银乳液，其中乳液中所含卤化银颗粒的颗粒厚度的变化系数不超过 30%。

- 5、权利要求1所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间的平均间距为0.013-0.017  $\mu\text{m}$ 。

- 6、权利要求5所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的平均颗粒厚度为0.05-1.5  $\mu\text{m}$ 。

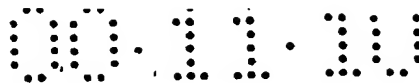
- 7、权利要求1所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间间距的变化系数不超过 25%。

- 8、权利要求5所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间间距的变化系数不超过 25%。

- 9、权利要求1所述的卤化银乳液；其中至少50%数量的片状颗粒被六角形片状颗粒所占，所说的六角形颗粒最大边长与最小边长之比的平均值不超过 1.5，并且最大边长与最小边长之比的变化系数不超过 25%。

- 10、权利要求1所述的卤化银乳液，其中乳液所含卤化银颗粒之中的碘化物含量分布的变化系数不超过 25%。

- 11、权利要求1所述的卤化银乳液，其中至少40%数量的片状颗粒被在



主要面中心和周边区域具有错位线的片状颗粒所占。

- 12、权利要求1所述的卤化银乳液，其中卤化银乳液通过包括成核和颗粒生长的过程来制备，其中在成核完成之后和在颗粒生长完成之前的一段时间内通过超滤除去一部分乳液的水，以便保持卤化银颗粒之间的颗粒间距离或降低颗粒间距离。
- 5

13、一种卤化银彩色照片材料，含有载体，其上具有红色光感层、绿色光感层、蓝色光感层和非光感层，其中红色、绿色和蓝色光感层中的至少一层包含权利要求1所要求的卤化银乳液。

## 卤化银乳液和卤化银彩色照相材料

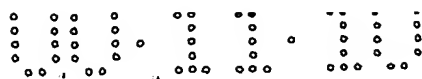
5        本发明涉及照相领域用的卤化银乳液以及使用其的卤化银光感彩色照相材料，具体说本发明涉及卤化银彩色照相材料，该材料在感光度、颗粒度、压力性能、灰雾性、放射灰雾、老化稳定性、潜像保持稳定性、取决于温度和湿度以及生产率的潜像变化方面显出优越性。

10       近来，随着小型照相机、自动对焦单镜头反射照相机和个人使用照相机的日益普及，人们期望卤化银光感彩色照相材料显出进一步改进的感光度和图像品质。对卤化银照片乳液性能改进的要求变得严格，并且寻找了对增强感光度、优良颗粒度和优良鲜锐度的高水平需求。

15       作为这种需求的响应，U.S专利4,434,226、4,439,520、4,414,310、4,433,048、4,414,306和4,459,353 公开使用片状卤化银颗粒(此后，称作片状颗粒)的技术，由于片状颗粒特殊的光学性质和增强的覆盖能力显出如感光度增强的优点，包括用敏化染料增强的光谱感光度效能、感光度/颗粒度改进、鲜锐度增强。然而，这种技术对于满足近来更高水平的需求仍显不足，并且仍进一步期望增强的性能。

20       为符合增强的感光度和增强的图像品质的趋势，增强压力性能的需要继续增加。人们已通过各种手段来尝试改进压力性能。通常被认为增强卤化银颗粒本身压力耐受性的技术更优选得到实际使用，并且被认为比添加添加剂如增塑剂的技术更有效。

25       另一方面，增强卤化银乳液所含卤化银颗粒之中的均匀性对增强使用卤化银乳液之卤化银照片材料性能也是重要的。已知有实现卤化银颗粒之中均匀性的各种技术。其实例包括涉及片状卤化银颗粒的颗粒粒度均匀的技术，如 JP-A 1 - 213637，5 - 173268 和 6-202258 中所述(此后，术语 JP-A 指已审并且公开的日本专利申请)；涉及片状卤化银颗粒的颗粒厚度均匀的技术，如 JP 专利申请 9-218567 所述；涉及片状卤化银颗粒的颗粒粒度和厚度均匀的技术，如 JP 专利申请 8-166040 所述；以及涉及片状卤化银颗粒中错位线均匀性的技术，如 JP 专利申请 8-149163 所述。而且，JP-A 2-256043  
30       描述了一种涉及卤化银颗粒平均碘化物含量均匀的技术和 WO89/06830 描述



了涉及卤化银颗粒内卤化物组成微观均匀的技术。

就涉及片状卤化银颗粒的双平面的技术而言, JP-A 63-163451描述了一种由颗粒直径 $0.15\mu\text{m}$ 或更多且平均纵横比为8或更多并且平行双平面至颗粒厚度之间最长间距为5或更多的片状颗粒组成的卤化银乳液。WO91/18320  
5 描述了一种平均颗粒直径至少 $0.61\mu\text{m}$ 且平行双平面之间间距为 $0.0111\mu\text{m}$ 或更少的卤化银片状颗粒乳液。JP-A 5-249585描述了一种卤化银片状颗粒乳液, 其具有纵横比小于4且颗粒厚度的值(T)除以双平面之间间距(S)为大于15。JP-A 8-110605描述了一种卤化银乳液, 其由双平面之间平均间距( $d_0$ )为 $0.025\mu\text{m}$ 或更少, 在 $0.8d_0$ - $1.2d_0\mu\text{m}$ 范围内, 占总颗粒投影面积至少75%的片状颗粒  
10 组成。以及JP-A 9-203985描述了一种卤化银片状颗粒乳液, 其双平面之间的间距为 $0.025\mu\text{m}$ 或更少且双平面之间间距的变化系数为40%或更少。以上各专利显出了改进的感光度、颗粒度和压力耐受性。然而, 在任何的这些技术中, 卤化银颗粒之中仍存在非均匀性并且仍需进一步改良照相性能。

U.S专利4,956,269描述了将错位线引入片状卤化银颗粒中以增强感光度。通常已知给卤化银颗粒施加压力可导致灰雾性或脱敏化, 并且还有问题是引入错位线的颗粒在施加压力时明显脱敏。JP-A 3-189642描述了卤化银乳液, 其被纵横比为2或更多且在颗粒边缘区域具有10个或更多错位线、显出单分散颗粒粒度分布的片状颗粒所占。但是, 该技术不能克服由引入错位线造成的显著脱敏。  
15

此外, 随感光度增强所产生的问题之一是由于自然常温环境中存在的微量射线引起的老化灰雾增加, 伴随有感光度减少和颗粒度下降。众所周知, 射线具有比照相材料曝光时所用的可见光高的能量, 因而造成与物质之间的相互作用, 产生大量次级电子。射线与卤化银颗粒之间的相互作用产生大量次级电子, 该次级电子在颗粒内的周期非常短, 在颗粒内形成多个显影-引发  
20 点, 甚至在低曝光的区域, 以致于照相材料暴露于天然射线造成比由于热或潮湿引起的更明显的颗粒度下降。由射线引起的灰雾增加通常与照相材料的银覆盖率成比例, 以致认为减少银覆盖率可有效减少射线灰雾。然而, 由于银覆盖率减少会导致感光度降低, 因而在高速照相材料中既达到感光度增强又达到射线灰雾降低受到限制, 其中所说的高速照相材料相对于低速照相材料具有较高的银覆盖率。如关于减少银覆盖率而不减少感光度的技术中所述, 是使用片状颗粒, 其相对于同等体积具有较大的表面积。然而, 单独使  
25  
30

用片状颗粒不足以减少射线灰雾。此外，已知一种通过使用特定的彩色显影剂来减少射线灰雾的方法，如JP-A 4-337737所述，但其中还指出随银覆盖率减少感光度也降低。

在乳液制造过程中利用超滤作为浓缩反应混合物体积(卤化银乳液)的方法，如JP-B 59-43727(此后，术语JP-B是指公开的专利)和JP-A 3-140946.中所述。然而，在这些公开文献中没有关于片状颗粒或单分散卤化银片状颗粒乳液的提议。JP-A 6-67326描述了一种方法，其中在卤化银片状颗粒乳液的制备阶段过程中施用超滤来浓缩反应混合物，由此不仅产量得到增强，而且获得了中间纵横比为2-8的片状颗粒。在此公开文献中，利用了卤化银颗粒的纵横比有系统地随浓度而减少、具有高纵横比的片状颗粒乳液通过超滤可获得中间纵横比的事实。然而，该公开文献中所举例的卤化银乳液，没有获得本发明的特征之一，包括对比的和本发明的乳液，其显出了颗粒粒度分布的变化系数为30%或更多，基于体积当量直径及片状颗粒的形状或结构一致性。此外，在该公开文献中没有企图增强颗粒的均匀性，即精确控制颗粒厚度分布、主要面与最近双平面之间距离或双平面之间间距。

因此，现有技术中卤化银颗粒的精确控制受到局限，其中通过增强颗粒的均匀性来达到增强的性能是意想不到的，并且进一步卓越的技术开发是所需的。

根据前述，本发明的目的是提供一种卤化银乳液，该乳液具有增强的感光度和优越的颗粒度并且在压力性能、放射灰雾性和老化稳定性方面显出优势，本发明还提供使用这种乳液的卤化银彩色照片光感材料。

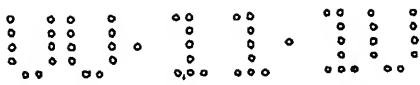
本发明的目的可以通过以下手段来实现：

1、一种含有卤化银颗粒的卤化银乳液，其中全部卤化银颗粒的颗粒直径的变化系数不超过 25%、其中总颗粒投影面积的至少 50%被片状颗粒所占，所说的片状颗粒具有两个双平面和不少于 6 的纵横比，并且满足以下条件(1)。

$$1.0 = b/a = 1.3$$

其中在一个主要面和离其最近的双平面之间的距离、以及另一个主要面和离其最近的双平面之间的距离之中， "a"是较短的距离且"b"是较长的距离。

2、以上1所述的卤化银乳液，其中至少50%数量的片状颗粒被每个颗粒



中具有10个错位线或更多的片状颗粒所占，所说的错位线位于颗粒的周边区域并且被错位线占据的区域的面积比为主要面的5-40%并且面积比的变化系数不超过30%。

3、以上1所述的卤化银乳液，其中乳液中所含卤化银颗粒的颗粒厚度的变化系数不超过 30%。

4、以上2所述的卤化银乳液，其中乳液中所含卤化银颗粒的颗粒厚度的变化系数不超过 30%。

5、以上1所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间的平均间距为0.013-0.017  $\mu\text{m}$ 。

6、以上5所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的平均颗粒厚度为0.05-1.5  $\mu\text{m}$ 。

7、以上1所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间间距的变化系数不超过 25%。

8、以上5所述的卤化银乳液，其中片状颗粒的双平面之间间距的变化系数不超过 25%。

9、以上1所述的卤化银乳液，其中至少50%数量的片状颗粒被六角形片状颗粒所占，所说的六角形颗粒最大边长与最小边长之比的平均值不超过1.5，并且最大边长与最小边长之比的变化系数不超过 25%。

10、以上1所述的卤化银乳液，其中乳液所含卤化银颗粒之中的碘化物含量分布的变化系数不超过 25%。

11、以上1所述的卤化银乳液，其中至少40%数量的片状颗粒被在主要面中心和周边 区域具有错位线的片状颗粒所占。

12、以上1所述的卤化银乳液，其中卤化银乳液通过包括成核和颗粒生长的过程来制备，其中在成核完成之后和在颗粒生长完成之前的一段时间内通过超滤除去一部分乳液的水，以便保持卤化银颗粒之间的颗粒间距离或降低颗粒间距离。

13、一种卤化银彩色照片材料，含有载体，其上具有红色光感层、绿色光感层、蓝色光感层和非光感层，其中红色、绿色和蓝色光感层中的至少一层包含以上1所述的卤化银乳液。

图1举例说明了用于制备本发明所用卤化银乳液的设备。

图2是显示乳液EM-16的卤化银颗粒的电子显微照片。



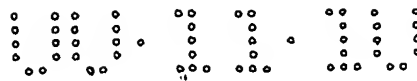


图3是显示乳液EM-16的卤化银颗粒截面的电子显微照片。

本发明中，卤化银乳液中所含卤化银颗粒的总颗粒投影面积的至少50%为纵横比为6或更多的片状颗粒所占，优选纵横比为8或更多，更优选纵横比为10或更多。还优选卤化银乳液中所含卤化银颗粒的总颗粒投影面积的至少80%为纵横比为6或更多、优选纵横比为8或更多、更优选纵横比为10或更多的片状颗粒所占。该片状颗粒晶体学分类为孪晶。孪晶卤化银晶体是指卤化银晶体的颗粒内具有至少一个双平面。孪晶形式的分类详见Klein & Moisar photographische Korrespondenz Vol. 99、page 100和ibid vol. 100、page 57。

纵横比是指卤化银颗粒的颗粒直径与其颗粒厚度之比。当垂直于主要面观察片状颗粒时，颗粒直径是面积等于投影面积的圆的直径，因此，其是所谓的等圆直径。为测定纵横比，根据以下过程测定卤化银颗粒的直径和厚度。将含片状卤化银颗粒和胶乳球的乳液涂布到载体上，其中胶乳球的直径为已知的胶乳球作为内标，来制备主要面被设置成与载体平行的样品。在通过碳真空蒸发法使样品以一定角度投影之后，通过常规方法制备复制样品。使用图像处理器，从样品的电子显微照片中测量卤化银颗粒的投影面积直径和厚度。此时，卤化银颗粒的厚度可以从内标和卤化银颗粒的投影长度来计算。

本发明的片状颗粒优选显出不超过25%的颗粒直径的变化系数(此后，简单称作变化系数)，更优选不超过20%。颗粒直径的变化系数如下定义，并且基于通过测定500个颗粒的颗粒直径获得的值来计算，其中所说的500个颗粒是通过前述复制法从乳液中随机选择的：

颗粒直径的变化系数(%)=(颗粒直径的标准偏差)/(平均颗粒直径) $\times 100$

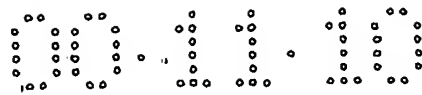
本发明所用的卤化银颗粒的平均颗粒直径优选为0.2-10  $\mu\text{m}$ ，更优选0.3-7.0  $\mu\text{m}$ ，且更优选0.4-5.0  $\mu\text{m}$ 。

此外，本发明的片状颗粒优选显出不超过25%、更优选不超过20%的颗粒厚度的变化系数，更优选不超过15%。颗粒厚度的变化系数如下定义，并且基于通过测定500个颗粒的颗粒直径获得的值来计算，其中所说的500个颗粒是通过前述复制法从乳液中随机选择的：

颗粒厚度的变化系数(%)=(颗粒厚度的标准偏差)/(平均颗粒厚度) $\times 100$

本发明所用卤化银颗粒的平均颗粒厚度优选为0.05-1.5  $\mu\text{m}$ ，更优选0.07-0.50  $\mu\text{m}$ 。





本发明所用的片状颗粒各优选具有两个双平面。双平面可以通过使用透射电子显微镜观察到。因此，通过将卤化银乳液涂布到载体上，使颗粒的主要面被设置成与载体平行，来制备样品。使用金刚石切削器将样品切片，获得约11m厚的片。通过透射式电子显微镜下的观察切片可以测量双平面的数量、位置和距离。

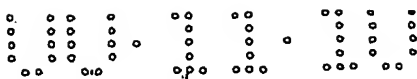
如下可以测定片状颗粒的两个双平面之间间距的平均值。即，在上述透射电子显微镜观察的切片中，随机选择至少1,000个具有垂直于主要面切割部分的片状颗粒，测量每个颗粒中平行于主要面的双平面之间的间距，并且平均如此获得的间距。通过最佳选择影响成核阶段过饱和状态的组合因素来控制双平面之间的间距，所说的因素包括例如明胶浓度、明胶种类、温度、碘离子浓度、pBr、pH、离子供应速率和搅拌旋转速度。过饱和因素详见JP-A 63-92924和1-213637。本发明中，双平面之间的平均间距优选为0.013-0.0201m，更优选0.013-0.0171m，更优选0.013-0.0151m。就双平面之间的间距来说，本发明所用的卤化银乳液优选由单分散的片状颗粒组成。由此，如下定义的双平面之间间距的变化系数优选不超过25%，更优选不超过20%，且更优选不超过10%：

双平面之间间距的变化系数(%)=(双平面之间间距的标准偏差/双平面之间的平均间距) x 100

主要面和与主要面最近的双平面之间的距离可以通过前述的透射电子显微镜观察切片中测量。即，当通过颗粒直径的中心并垂直于平行的主要面画一直线时，一个主要面和离该主要面最近的双平面之间距离以及另一个主要面和离该另一个主要面最近的双平面之间距离中的较短距离定义为"a"，较长距离定义为"b"。"a"和"b"的值可以通过测量随机选择的至少500个颗粒来测定。

在一个主要面和离其最近的双平面之间的距离、以及另一个主要面和离其最近的双平面之间的距离之中，较短的距离表示为"a"且较长的距离表示为"b"，其中至少50%的片状颗粒优选满足 $1.0 = b/a = 1.3$ ，更优选 $1.0 = b/a \leq 1.2$ 。

本发明中至少90%数量的颗粒优选为六角形颗粒，该六角形颗粒的最大边长比不超过1.5(更优选不超过1.3，更优选不超过1.1)。最大边长比是指形成六角形片状颗粒最大边长与最小边长的比。通过测量卤化银颗粒的所有边长



来测定六角形片状颗粒的边长，所说的测量基于前述的复制法，使用图像处理装置对乳液中包含的至少500个颗粒。就最大边长比来说，本发明所用的卤化银六角形片状颗粒乳液由单分散的片状颗粒组成。由此，如下定义的最大边长比的变化系数优选不超过25%，更优选不超过20%：

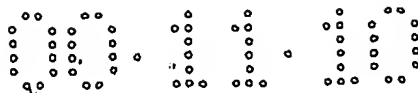
5        最大边长比的变化系数(%)=(最大边长比的标准偏差/平均最大边长比) × 100

本发明所用的片状颗粒主要地包括碘溴化银并且可以包括其它卤化银，例如氯化银，条件是没有不利的影响。卤化银颗粒内的碘化物分布可以通过各种物理测定方法来检测，包括例如测定低温下的发光(描述于日本的  
10 Abstract of Annual meeting in 19681 of society of photographic science中)、EPMA法(电子探头微分析法)和X射线衍射法。颗粒内的碘化物分布和平均碘化物含量可以通过EPMA法来测定。在该方法中，通过将乳液颗粒分散以便不彼此接触，来制备样品，并且通过由电子束激发产生的X射线分析进行极小位点的基本分析。各个颗粒的碘化物组成可以通过测量各颗粒放射的特征  
15 性X射线的强度来测定。对至少500个颗粒使用EPMA法以便测定其碘化物含量及其平均值，该平均值作为总颗粒的平均碘化物含量。就颗粒之中的碘化物含量分布来说，本发明所用的卤化银乳液优选是均匀的。因此，如下定义的颗粒间碘化物含量的变化系数优选不超过25%，更优选不超过20%且更优选不超过10%：

20        颗粒碘化物含量的变化系数(%)=(颗粒碘化物含量的标准偏差/平均碘化物含量)×100

本发明所用卤化银乳液中包含的卤化银颗粒优选是芯/壳型颗粒。芯/壳型颗粒是各个颗粒由被壳包裹的芯组成。壳可以由一层或更多层组成。芯和壳中的碘化物含量优选是彼此不同的。

25        本发明所用的卤化银颗粒可以具有错位线。卤化银颗粒中的错位线通过透射电子显微镜低温下直接观察到。例如，根据J.F. Hamilton、Phot. Sci. Eng. 11 (1967) 57和T. Shiozawa、Journal of the Society of Photographic Science and Technology of Japan 35 (1972) 213中描述的。从乳液中取出卤化银片状颗粒同时保证不施加任何造成颗粒中错位的压力，然后将它们放在电子显微镜的筛  
30 网上。通过透射电子显微镜观察样品，同时使其冷却以防止颗粒受电子束的损害。由于随颗粒厚度增加阻碍了电子束的穿透，当使用高电压的电子显微



镜时获得较清晰的观察。从如此获得的电子显微照片中，可以测定各个颗粒中错位线的位置和数量。

5 本发明所用的片状颗粒可以含有在主要面的中心和周边区域的错位线。片状颗粒的主要面的中心区域如下定义。即，当画出记录主要面周边和具有最大直径的圆时，中心区域的直径为所记录的圆的直径的80%并且其厚度等于片状颗粒的厚度。此时，主要面的中心是所记录的圆的中心。片状颗粒的周边区域是中心区域外部的区域。周边区域的面积相当于中心区域外部的圆形区域，并且厚度等于片状颗粒的厚度。

10 按如下方式测定颗粒内错位线的数量。取不同电子入射倾斜角下的系列颗粒电子显微照片，以证实错位线的存在。由此计数量错位线。在每颗粒中的错位线不能被计量的情况中，例如当错位线接近存在或错位线交织时，计算所存在的错位线的大致数量。位于本发明所用片状颗粒主要面中心区域的错位线经常形成错位网，因此不能精确地计算出其数量。另一方面，位于周边区域的错位线可观察为从中心径向延伸至颗粒周边的线，其经常是蜿蜒曲折的。

15 优选至少50%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面周边区域中具有不少于10/颗粒错位线的片状颗粒，更优选至少70%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面周边区域中具有不少于20/颗粒错位线的片状颗粒，并且更优选至少90%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面周边区域中具有不少于30/颗粒错位线的片状颗粒。

20 此外，优选至少40%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面的中心和周边区域具有错位线的片状颗粒，错位线的数量为10/颗粒或更多，更优选至少60%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面的中心和周边区域具有错位线的片状颗粒，错位线的数量为20/颗粒或更多，更优选至少80%数量的本发明所用的乳液颗粒是在主要面的中心和周边区域具有错位线的片状颗粒，错位线的数量为30/颗粒或更多。

25 优选总片状颗粒的至少50%在主要面的周边区域具有错位线，以周边区域的面积计，错位线占据区域的0.5-40%，更优选10-30%且更优选15-25%。周边区域中被错位线占据的区域如下定义。随机选择至少1000个片状颗粒并且当使用电子显微镜从上面直接观察到(111)主要面时，对每个颗粒的所有边长测定位于周边区域的错位线的长度，并且计算平均数获得每个颗粒的错位线的平均长度。从每个边长至错位线平均长度的区域面积定义为在周边区域

中错位线所占据的区域。使用图像处理装置测定主要面的面积和位于周边区域中的错位线所占据的面积。当根据上述方法测定位于周边区域中错位线所占面积基于主要面面积的比例(此后简单称为错位线的面积比例)时,分布宽度优选不超过 30%,更优选不超过 20%,并且更优选不超过 10%,其如下定义:

5 义:

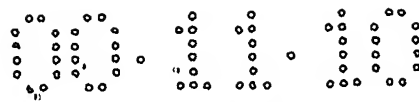
错位线面积比例的变化系数(%) = (错位线面积比例的标准偏差/错位线面积比例的平均值) × 100

10 将错位线引入卤化银颗粒的方法是可选择,可以通过各种方法引入错位线,其中,在形成卤化银颗粒的过程中将错位线引入所需的位置,通过双喷射技术添加碘化物(例如碘化钾)水溶液以及银盐(例如硝酸银)水溶液,添加含碘化物的细颗粒乳液,仅添加碘化物溶液,或使用JP-A 6-11781中公开的碘离子释放剂。其中优选粒乳液添加含碘化物的细颗粒乳液或使用碘离子释放剂。碘离子释放剂的实例包括对碘乙酰氨基苯磺酸钠、2-碘乙醇和2-碘乙醇胺。

15 本发明所用的片状颗粒中,允许错位线选择性地在主要面的中心区域形成,优选片状颗粒熟成以致增加颗粒的厚度。在成核之后的熟成阶段,例如添加氨作为卤化银溶剂以增加pH。然而,当pH增加过度的情况中,纵横比降低,造成难以控制在随后的生长阶段中的纵横比的增加。还不期望地造成灰雾性退化。因此,熟成阶段中的pH和温度优选分别为7.0-11.0和40-80℃,更  
20 优选 8.5-10.0和50-70℃。

在本发明所用的片状颗粒中,允许错位线选择性地在主要面的周边区域形成,在添加了碘离子源以便向基质颗粒的周边区域引入错位线(例如含碘化物的细颗粒乳液和碘离子释放剂)之后增加颗粒生长中的pAg是重要的。然而,如果pAg增加过度,奥斯特瓦尔德熟成随颗粒生长进行,导致片状颗粒  
25 的单分散性下降。因此,在颗粒生长阶段形成周边区域中的错位线的pAg优选为8-12,更优选9.5-11。另外,当使用碘离子释放剂作为碘离子源时,增加其的添加将有效地在周边区域形成错位线。碘离子释放剂的添加量优选不少于 0.5 mol/mol卤化银,更优选 1-5 mol/mol卤化银。

总体来说,制备卤化银乳液颗粒的过程主要分为成核阶段、成核颗粒的  
30 熟成阶段和随后的熟成成核颗粒的生长阶段。生长阶段还可以包括多个步骤,如第一生长步骤和第二生长步骤。制备本发明所用卤化银颗粒的熟成阶



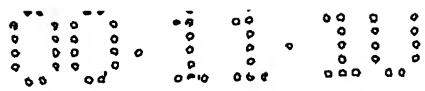
段是指允许利用奥斯特瓦尔德熟化使成核阶段产生的和包含在成核颗粒乳液中和已经产生了的规则晶体颗粒、单孪晶颗粒和非平行多孪晶颗粒消失，并且使具有两个平行双平面的颗粒的比例增加的过程。示例性地，通过增加  $\text{Br}^-$  浓度来降低  $\text{pBr}$ ，优选利用添加诸如氨和硫醚的卤化银溶剂并且在高温下熟化。熟成的完成时间是在成核结束后向反应容器添加银盐水溶液不久之前的时间，颗粒生长的开始时间是在成核结束后向反应容器添加银盐水溶液的时间。

为精确控制双平面的间距、一个主要面和离其最近的双平面之间的距离与另一个主要面和离其最近的双平面之间的距离之比、以及平均颗粒厚度，  
10 优选在卤化银颗粒成核阶段结束至颗粒生长阶段结束的期间通过使用超滤膜从反应混合物中除去一部分溶液进行保持或减少颗粒间距离的操作。与成核时的浓度相比，特别优选将熟成完成时的反应混合物溶液的体积浓缩。在被除去的溶液中，可能含有或不含有盐。生长颗粒开始时的反应容器中的反应混合物体积优选为成核阶段反应混合物体积的  $1/2$ 、更优选  $1/3$  且更优选  
15  $1/5$ 。具体方法实例包括在加热至欲想温度的过程中进行浓缩的方法，以及在加热完成之后进行浓缩的方法。

本发明所用的制造设备是能够制备卤化银乳液的装置，其包括反应容器，在其中形成卤化银颗粒；用于形成卤化银颗粒的各种添加剂溶液的添加管线和用于混合各种添加剂溶液的搅拌装置，并且还可以包括用于反应混合物溶液的浓缩装置如超滤装置，由此控制颗粒生长阶段的平均颗粒间距离；  
20 以及用于反应混合物溶液的稀释装置，如包括含水溶液添加管线的装置，其中所说的含水溶液包括水或分散介质。浓缩装置通过管道与反应容器相连，其中可以通过循环装置如泵使反应混合物溶液以欲想的速率在反应容器和浓缩装置之间循环。设备中还可以安装有用于检测反应混合物溶液通过浓缩装置提出的含盐溶液体积的装置，该装置应当能够控制欲想程度的体积。可以  
25 选择性地设置其它功能。

作为可适用于本发明制造设备的制备卤化银乳液的装置的一个实施方案，将参考图1示例性地解释一种卤化银乳液制造装置，其中可以在颗粒生长期间使用超滤装置和水溶液添加管线来将平均颗粒间距离控制和保持在欲想的水平。反应容器 1 中预先装有分散介质 3。该装置包括用于向反应容器添加银盐水溶液如硝酸银水溶液的银添加管线 4，和用于添加卤化物水溶  
30





液如碱金属溴化物、碘化物或氟化物、其铵盐溶液或其混合物的卤化物添加  
管线5。该装置还包括添加分散介质用的分散介质添加管线6和添加水用的水  
添加管线7。还包括搅拌装置2用于在制备卤化银乳液阶段搅拌分散介质和反  
应溶液(其是介质和卤化银颗粒的混合物)。搅拌装置可以是常规类型的任何  
5 一种。银盐水溶液通过银添加管线4以被银添加球管头(bulb)20控制的速率添  
加到反应容器中。卤化物水溶液通过卤化物添加管线5以被卤化物添加球管  
头21控制的速率添加到反应容器中。在图中, 22表示液体排放球管头。可以  
通过银添加管线4和卤化物添加管线5将溶液添加到反应溶液的上面, 但优选  
添加到反应溶液的内部, 邻近于搅拌装置(2)。搅拌装置2可使银盐和卤化物  
10 溶液与分散介质混合, 使得可溶性银盐与可溶性的卤化物反应形成卤化银。

在卤化银形成的第一阶段即成核阶段中, 形成含成核颗粒的分散液(反应  
溶液), 选择性地随后进行熟成阶段。之后, 进一步继续添加银盐和卤化物溶  
液, 转入卤化银形成的第二阶段即生长阶段, 其中, 作为反应产品产生的附  
加的卤化银沉积在成核颗粒上, 增加了颗粒的尺寸。在本发明通过将银盐和  
15 卤化物溶液添加到反应容器中形成颗粒的方法中, 将反应容器中的一部分反  
应溶液通过循环泵经液体抽取管线8取出, 送至超滤单元12并且通过液体返  
回管线9返回至反应容器。此时, 通过用压力调节阀18调节施加给超滤单元  
的压力, 将反应溶液中所含的一部分可溶性盐溶液通过超滤单元12分离, 所  
说的压力调节阀18设置在液体返回管线的路程中。由此, 在通过将银盐和  
20 卤化物溶液添加到反应容器而形成颗粒的过程中形成颗粒间距离可随意得  
到控制的颗粒变得可行。

当使用本发明的方法时, 优选可随意控制通过超滤膜分离的可溶性盐溶  
液(超滤流出物)的渗透量。例如, 使用设置在渗透溶液排放管线10路途中的  
流速调节阀19和压力计17来随意控制超滤流出物。此时, 为减少超滤单元12  
25 压力的变化, 可以通过打开设置在渗透溶液返回管线上的阀门25来利用渗透  
溶液返回管线11。或者通过关闭阀门25不利用渗透溶液返回管线11; 它是可  
以选择的, 取决于操作条件(这里23和24表示阀门)。超滤流出物可以通过使  
用设置在渗透溶液排放管线10路程中的流量计14来检测, 或者通过使用渗透  
溶液接收容器27和天平28根据渗透溶液26重量的变化来检测。

30 本发明中, 超滤浓缩可以在颗粒生长过程中连续或间断进行。在颗粒生  
长过程中运用超滤时, 在开始将反应溶液循环至超滤阶段之后, 循环优选继

续至少直至颗粒形成结束。因此即使当浓缩被中断也优选继续将反应溶液循环至超滤单元。这是由于避免反应容器和超滤阶段中颗粒之间的颗粒生长差异。此外，优选使通过超滤阶段的循环流速足够高。具体说，在超滤单元中的停留时间包括在反应溶液抽取和返回管线中的时间，优选为30秒或更少，更优选15秒且更优选10秒或更少。超滤阶段的体积包括溶液抽取管线8、返回管线9、超滤单元12、循环泵13和压力计15和16中的体积，优选为反应容器体积的30%或更少，更优选20%或更少且更优选10%或更少。

因此，在颗粒形成期间通过如上所述地运用超滤阶段可以随意地减少卤化银反应溶液的体积。另外，通过由添加管线7添加水可以将卤化银反应溶液的体积保持在一定的值。

不限制可用于进行本发明超滤的超滤组件和循环泵，但优选避免使用对卤化银乳液有作用以致不利影响照片性能的材料和结构。此外，可以选择性地选择超滤组件中所用的不同分子量的超滤膜。例如，当在颗粒生长期间除去卤化银乳液中所含的诸如明胶的分散介质或制备颗粒时所用的化合物，可以选择大于目标物料的不同分子量的超滤膜。当不想要除去这些物料，选择低于物料的不同分子量的超滤膜。

本发明所用的片状卤化银颗粒在分散介质的存在下制备，即在含分散介质的溶液中。含分散介质的溶液，其中用能够形成保护胶体的物质（或能够是粘合剂的物料）例如明胶在水溶液中形成保护胶体，优选是含保护胶体形式的明胶的水溶液。

任何明胶均可用作本发明的保护胶体，包括例如石灰处理的明胶和酸处理的明胶。明胶的制备详见A. Veis、明胶大分子化学(The Macromolecular chemistry of Gelatin)(Academic press、1964)。除明胶外的可用作保护胶体的亲水性胶体材料的实例包括明胶衍生物；明胶与其它聚合物的接枝聚合物；蛋白质，如清蛋白和酪蛋白；纤维素衍生物，例如羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和纤维素硫酸酯；糖类衍生物，例如海藻酸和淀粉；合成亲水性聚合物例如聚乙烯醇、聚乙烯部分乙缩醛、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯基咪唑和聚乙烯吡唑，包括其均聚物和共聚物。优选使用凝胶强度为200或更多(根据PAGI法)的明胶。

本发明所用的片状颗粒可以夹杂有(或掺杂)多价金属化合物。本发明中，术语“掺杂的”或“掺杂”是指允许除银离子或卤离子外的其它物质夹杂在



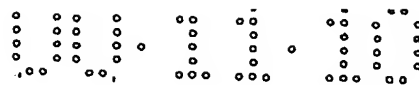
固化银颗粒的内部。此外术语“掺杂剂”是指待掺杂在颗粒内的化合物并且“金属掺杂剂”是指待掺杂在颗粒内的多价金属化合物。优选金属掺杂剂的实例包括金属如Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Yc、Ru、Rh、Pd、Cd、Sn、Ba、Ce、Eu、W、Re、Os、Ir、Pt、Hg、Tl、Pb、Bi和In。掺杂的金属化合物优选选自单盐和金属的配合物。金属配合物优选是六配位的配合物、五配位的配合物、四配位的配合物和二配位的配合物，并且特别优选八面体六配位的或平面四配位的配合物。配合物可以是多核或单核配合物。构成配合物的配位体的实例包括 $\text{CN}^-$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、1,10-phenanthroline、2,2'-双吡啶、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、乙二胺、 $\text{NH}_3$ 、吡啶、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NCS}^-$ 、 $\text{CO}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{N}_3^-$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{I}^-$ 。特别优选的金属掺杂剂包括例如 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{K}_2\text{IrCl}_6$ 、 $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{IrBr}_6$ 和 $\text{InCl}_3$ 。

15 测定金属之前,预先如下处理卤化银乳液。即向约30ml乳液中添加50ml 0.2% actinase水溶液,并且在40℃下通过搅拌进行30分钟的明胶降解。该操作重复5次。在离心分离之后,用50ml甲醇洗涤5次,50ml 1mol/l硝酸溶液洗涤2次并且用超纯水洗涤5次,并且在离心分离之后,单独分离出卤化银。用氨水或经pH调节的氨水(其中氨水浓度和pH根据卤化银的类型和溶解量变化)溶

20 解如此获得的卤化银颗粒的表面部分。为溶解溴化银颗粒的最外层表面,每2g卤化银使用20 ml 10%氨水溶液可以从颗粒表面中溶解约3%的颗粒。此时,可以在将卤化银溶解之后,从卤化银中分离氨水乳液,并且通过高频电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、高频电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)或原子吸收光谱法测定所得上清液中所含的银的量,以此方式测定卤化

25 银的溶解量。由表面溶解的卤化银和非溶解的卤化银的金属含量差,可以确定从颗粒表面中的3%内的金属含量。金属的测定方法包括例如将卤化银用硫代硫酸铵水溶液、硫代硫酸钠水溶液或氰化钾水溶液溶解,然后进行矩阵匹配ICP-MS法、ICP-AES法或原子吸收光谱法分析。其中,当使用氰化钾水溶液作为溶剂并且ICP-MS作为分析仪器(购自如FISON Elemental Analysis公司)

30 时,在将大约40mg卤化银溶解在5ml 0.2mol/l水溶液之后,将Cs溶液作为内标成份添加到其中,以便得到含量10ppb,并且进一步加入超纯水至100ml。



制备成测定样品。使用校准曲线用ICP-MS测定样品的金属含量，其中所说的校准曲线是通过允许通过使用不含金属的卤化银满足基质而获得的。此时，可以通过用超纯水将样品稀释至100倍并且进行ICP-AES或原子吸收光谱分析来测定样品中准确的银含量。此外，在进行这样的颗粒表面溶解之后，可

5 可以通过按与以上相似的方式重复颗粒表面的溶解、之后用超纯水洗涤卤化银，来测定卤化银内部的金属含量。通过将上述的超薄切片的制备方法与前述的测定金属含量的方法结合，可以测定片状颗粒周边区域中掺杂的金属。

片状颗粒中的金属掺杂剂的含量优选为 $1 \times 10^{-9}$ - $1 \times 10^{-4}$  mol/mol卤化银，更优选 $1 \times 10^{-8}$ - $1 \times 10^{-5}$  mol/mol卤化银。片状颗粒主要面中心区域的金属掺杂剂

10 对周边区域的金属掺杂剂之比为优选不少于 5，更优选不少于10并且更优选不少于 20。

当以含金属掺杂剂的卤化银细颗粒的形式添加到基质颗粒中时，金属掺杂剂可有效地显出其作用。此时，金属掺杂剂的含量优选为  $1 \times 10^{-7}$ - $1 \times 10^{-1}$  更优选  $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-3}$  mol/ mol细卤化银颗粒。为允许金属掺杂剂被掺杂到细

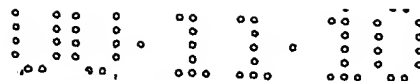
15 颗粒中，优选形成金属掺杂剂被溶解在卤化物溶液中的形式的细颗粒。细卤化银颗粒可以是溴化银、碘化银、氯化银、碘溴化银、氯溴化银和碘氯溴化银中的任何一种。在颗粒形成完成之后和开始化学敏化之前的任何阶段可以使含金属掺杂剂的细卤化银颗粒沉积在基质颗粒上，但优选在脱盐完成后和化学敏化开始前之间。通过添加基质乳液的盐浓度相对较低状态的细颗粒，

20 细卤化银颗粒以及金属掺杂剂沉积在基质颗粒的最活性部分。因此，可以有效实现使细卤化银颗粒沉积在本发明所用片状颗粒的周边区域，包括边缘和角落。沉积意味着细卤化银颗粒不是凝结或吸附到基质颗粒上，而是在卤化银颗粒和基质颗粒同时存在的反应系统中，细卤化银颗粒溶解在基质颗粒中和再形成成为卤化银。换句话说，当取出一部分按上述方式获得的乳液并且用

25 电子显微镜观察时，既没有观察到细卤化银颗粒也没有观察到晶膜状沉积在基质颗粒表面上的突起。优选以 $1 \times 10^{-7}$ -0.5mol/mol基质颗粒的量添加细卤化银颗粒，更优选 $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-1}$  mol/mol基质颗粒。

允许细卤化银颗粒沉积的物理熟成条件选自30-70℃/10-60分钟。此外，可以夹杂除前述掺杂剂的金属掺杂剂，条件是没有不利的作用。

30 本发明所用的片状颗粒可以进行还原敏化处理。还原敏化的进行是通过将还原剂添加到卤化银乳液或用于使颗粒生长的混合物溶液中。或者，在 pAg



为 7 或更小、或者在 pH 为 7 或更大下对卤化银乳液或混合物溶液进行熟化处理，或使颗粒生长。这些方法可以结合使用。

5 优选的还原剂是所提及的硫脲二氧化物、抗坏血酸或其衍生物和亚锡盐。此外，可以提及硼烷化合物、胂衍生物、甲胂亚磷酸、硅烷化合物、胺或多胺以及亚硫酸盐。其添加量优选  $10^{-8}$ - $10^{-2}$  mol/ mol 卤化银，更优选  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  mol/ mol 卤化银。为进行低 pAg 下的熟化，可以添加一种银盐，优选含水可溶性银盐。含水银盐优选硝酸银。熟化中的 pAg 为 7 或更小，优选 6 或更小且更优选 1-3 (这里， $pAg = -\log[Ag^+]$ )。高 pH 下的熟化通过往卤化银乳液或用于使颗粒生长的混合物溶液添加碱性化合物来进行。可用的碱性化合物是 10 氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾和氨。在其中添加含氨硝酸银用于形成卤化银的方法中，优选使用除氨以外的碱性化合物，因为其可降低氨的作用。银盐或碱性化合物可以瞬间添加或者在一定的时间期限内添加。此时，可以恒定的速率或以加快的速率进行添加。可以以必要的量分开进行添加。其可以在反应容器中于添加含水可溶性银盐和/或含水可溶性卤化物之前 15 进行，或者可以添加到待添加的含水卤化物溶液中。其可以与含水可溶性银盐和卤化物分开来添加。

本发明所用的片状颗粒可以在颗粒内含有一含硫属元素化银核的层。含硫属元素化银核的层优选位于 50%、更优选 70% 颗粒体积的区域外部。该含硫属元素化银核的层可以与颗粒表面接触或不接触。含硫属元素化银核的层 20 中所含的硫属元素化银核与通过化学敏化形成的硫属元素化物的化学敏化核，在是否能够形成成像中心方面明显不同。颗粒内含硫属元素化银核的层中所含的硫属元素化银核在电子俘获能力上低于化学敏化核。根据后面描述的方法可以形成满足这种需求的硫属元素化银核。

硫属元素化银核的形成可以通过添加释放硫属元素离子的化合物。优 25 选的硫属元素化银核包括例如硫化银核、硒化银核和碲化银核，更优选硫化银核。优选的释放硫属元素离子的化合物包括能够释放硫离子、硒离子和碲离子的化合物。硫离子释放化合物的优选实例包括硫代磷酸化合物、二硫化物化合物、硫代硫酸盐、硫化物盐、硫脲型化合物、硫代甲酰胺型化合物和硫氧噻唑烷化合物。

30 优选的硒离子释放化合物包括已知为硒敏化剂的化合物。其实例包括胂体状硒元素、异硒代磷酸酯(例如异硒代磷酸烯丙酯)、硒脲(如 N,N-二甲基硒

脲、N,N,N'-三乙基硫脲、N,N,N'三甲基-N'-七氟硫脲、N,N,N'三甲基-N'-七氟丙基巯基硫脲、N,N,N'-三甲基-N'-硝基苯基巯基硫脲等)、硫脲(例如硫基乙酰胺、N,N-二甲基硫基苯甲酰胺等)、硫磷酸酯(例如三对三硫磷酸酯等)以及硫醚(例如二乙基硫醚、二乙基二硫醚、三乙基膦硫醚等)。

- 5 碲离子释放化合物包括碲脲(例如N,N-二甲基碲脲、四甲基碲脲、N-羧乙基-N,N'-二甲基碲脲等)、碲化膦(例如三丁基碲化膦、三环己基碲化膦、三异丙基碲化膦等)、碲酰胺(例如碲乙酰胺、N,N-二甲基碲苯甲酰胺等)、碲酮、碲酯和异碲氰酸酯。

特别优选的释放硫属元素离子的化合物是硫代磺酸化合物，由下式(1)至(3)所示：



- 15 其中 R、R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>可以相同或不同，各自是脂族基团、芳族基团或杂环基团；M是阳离子；L是二价的连接基团且m是0或1。此外，由式(1)、(2)或(3)所示的化合物可以是含重复单元的聚合物，其中所说的重复单元具有得自这些结构的二价基团；R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和L可以彼此结合形成环。

- 20 进一步详细解释由式(1)-(3)所示的硫代磺酸酯化合物。在R、R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>是脂族基团的情况中，它们是饱和或不饱和、直链或支链或环状脂族烃基；优选1-22碳原子烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、2-乙基己基、癸基、十二烷基、十六烷基、十八烷基、环己基、异丙基、叔丁基等)；2-22碳原子链烯基(2-丙烯基、丁烯基等)和炔基(炔丙基、丁炔基等)。这些基团可以是取代的。在R、R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>是芳族基团的情况中，它们包括单环和稠环芳族基团，优选6-20个碳原子。例如苯基。它们可以是取代的。在R、R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>是杂环基团的情况中，它们含有至少一个选自氮、氧、硫、硒和碲的原子，各自是具有至少一个碳原子的3-15元环(优选3-6元环)，例如吡咯啉(pyrrolidine)、吡啶、吡啶、四氢呋喃、噻吩、噁唑、噻唑、咪唑、苯并噻唑、苯并噁唑、苯并咪唑、噻唑、苯并噻唑、四唑、三唑、苯并三唑、噁二唑、和噻二唑。

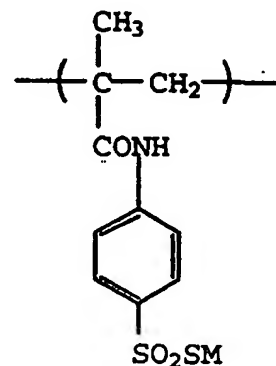
- 30 用于R、R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>的取代基是烷基(例如甲基、乙基、己基等)；烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、辛氧基等)；芳基(例如苯基、萘基、甲苯基等)；羟基；卤原子(例如氟、氯、溴、碘)；芳氧基(例如苯氧基)；烷基硫代(例如甲基硫代、丁基硫代)；芳基硫代(例如苯基硫代)；酰基(如乙酰基、丙酰基、丁酰

001110

10



25



30





由式(1)-(3)所示化合物的实例可见JP-A 54-1019、英国专利972,211和 Journal of Organic Chemistry vol.53, 396页(1988)。

能够释放硫属元素离子以形成硫属元素化银核的化合物的添加量优选为 $10^{-8}$ - $10^{-2}$ mol/mol卤化银, 更优选 $10^{-6}$ - $10^{-3}$ mol/mol卤化银。释放硫属元素  
5 离子的化合物可以瞬间加入或者在一定期限内加入。释放硫属元素离子的化合物可以恒定速率或加快速率加入, 或者可以相间隔一些时间。无论任何情况, 硫属元素化银核的形成必须在颗粒形成完成之前进行。硫属元素化银核的形成可以或不可以在颗粒形成完成之后进行。在颗粒形成之后形成的硫属元素化银核起一部分在化学敏化过程中形成的化学敏化核的作用, 并且基本上不对本发明提供作用。在卤化银颗粒被内部化学敏化时, 在与化学敏化相同面上形成的硫属元素化银核基本上不对本发明提供作用。

可以使用本领域已知的各种手段来制备本发明所用的片状颗粒。即单独利用或组合利用单喷射添加、受控双喷射添加和受控三喷射添加。为获得高度单分散的颗粒。根据卤化银颗粒的生长速率控制形成卤化银颗粒的液体相  
15 中的pAg是重要的。pAg优选为7.0-12范围内, 更优选 7.5-11。参照JP-A 54-48521和58-49938所述的技术可以确定添加速率。可以允许片状颗粒的制备阶段存在普通已知的卤化银溶剂, 例如氨、硫脲和硫脒。

在颗粒生长结束之后可以将本发明所用的片状颗粒乳液脱盐以除去可溶性盐类。或者脱盐可以在颗粒生长期间的某一时间进行, 如JP-A60-138538  
20 中所述的方法。脱盐可以根据Research Disclosure (此后简单称为RD) 17643、sect. II中描述的方法进行。因此, 为在颗粒形成之后或在物理熟化之后从乳液中除去可溶性盐, 可使用面条洗涤(noodle washing)(其可通过明胶的凝胶来实现)或者使用无机盐、阴离子表面活性剂、阴离子聚合物(如聚苯乙烯磺酸)或明胶衍生物(例如酰化明胶、氨基甲酰基改性明胶等)的凝结洗涤(絮凝洗  
25 涤)。还可以利用使用改性明胶的方法, 其中明胶的氨基被取代, 如JP-A 5-72658中所述。特别优选其中明胶的氨基被氨基甲酰基改性的改性明胶, 即化学改性的明胶。在用于洗涤的化学改性明胶中, 氨基的取代指数优选为不小于30%, 更优选不小于50%并且更优选不小于80%。

片状颗粒可以是表面图像形成颗粒或内潜像形成颗粒。片状颗粒可以是  
30 根据常规方法化学敏化的。因此, 可以单独利用或组合利用硫敏化、硒敏化和使用贵金属化合物如金化合物的贵金属敏化。





将pH调节为1.96。随后，通过双喷射添加以恒定的流速在1分钟的时间内添加溶液(S-1)和(H-1)，形成成核的颗粒。

(Gr-1)

|   |                        |        |
|---|------------------------|--------|
| 5 | 碱处理的惰性明胶(平均分子量100,000) | 40.50g |
|   | 溴化钾                    | 12.40g |
|   | 蒸馏水至                   | 16.2升  |

(S-1)

|    |      |        |
|----|------|--------|
| 10 | 硝酸银  | 862.5g |
|    | 蒸馏水至 | 4.06升  |

(H-1)

|    |      |        |
|----|------|--------|
| 10 | 溴化钾  | 604.5g |
|    | 蒸馏水至 | 4.06升  |

#### 熟成过程

- 15 在所述成核结束之后，向其中添加溶液(G-1)，并且在30分钟内升温至60℃，同时使用2mol/l溴化钾水溶液将反应混合物的银电位保持在6mV(通过银离子选择电极和饱和银-卤化银参照电极测定)。接下来，用氨水调节pH至9.3并且保持7分钟，用醋酸水溶液调节pH至6.1，同时用2mol/l溴化钾水溶液将银电位保持在6mV。

20 (G-1)

|    |   |        |
|----|---|--------|
| 20 | 碱加工的惰性明胶(平均分子量为100,000)   | 173.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ |        |
|    | (m+n=9.77, 10%甲醇溶液)   | 5.80ml |
|    | 蒸馏水至  | 4.22升  |

25

#### 生长过程

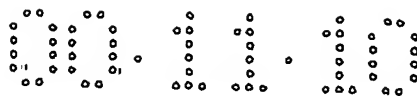
- 在熟成过程完成之后，通过双喷射添加以加快的流速(从开始至完成12倍)在37分钟的期限内加入溶液(S-1)和(H-1)。在加完后，加入溶液(G-2)并且在调节旋转速度至550rpm之后，通过双喷射添加以加快的流速(从开始至完成1.4倍)在40分钟的期限内加入溶液(S-2)和(H-2)，同时使用2mol/l溴化钾水溶液将银电位保持在6mV。在所述添加完成之后，在15分钟内将反应容器中乳

液的温度降低至40℃。随后加入溶液(z-1)，然后是溶液(SS)，此后，用氢氧化钾水溶液将pH调至9.3和进行熟化4分钟。接下来，用醋酸水溶液调节至pH 5.0，并且用3mol/l溴化钾水溶液将反应容器内的银电位保持在-39mV后，以加快的流速(完成时比开始时快1.5倍)在25分钟的期限内加入溶液(S-")和(H-

5 2)。

|    |   |        |
|----|---|--------|
|    | (S-2)   |        |
|    | 硝酸银   | 2100g  |
|    | 蒸馏水至  | 3.53升  |
|    | (H-2)   |        |
| 10 | 溴化钾   | 859.5g |
|    | 碘化钾   | 24.45g |
|    | 蒸馏水至  | 2.11升  |
|    | (H-3)   |        |
|    | 溴化钾   | 587.0g |
| 15 | 碘化钾   | 8.19g  |
|    | 蒸馏水至  | 1.42升  |
|    | (G-2)   |        |
|    | 骨胶原明胶   | 284.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ |        |
| 20 | (m+n=9.77, 10%甲醇溶液)   | 7.75ml |
|    | 蒸馏水至  | 1.93升  |
|    | (z-1)   |        |
|    | 对碘乙酰氨基苯磺酸钠  | 83.4g  |
|    | 蒸馏水至  | 1.00升  |
| 25 | (SS)  |        |
|    | 亚硫酸钠  | 29.0g  |
|    | 蒸馏水至  | 0.30升  |

在颗粒生长结束之后，根据JP-A 5-72658所述方法将得到的乳液脱盐然  
30 后加入明胶水溶液。将乳液温度调节至50℃并且进行20分钟的熟化。之后将  
温度降至40℃并且将pH和pAg分别调节至5.80和8.06。将如此获得的乳液指



定为EM-1。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.51 \mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为6.7或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是25%。

5

#### 制备乳液 EM-2 至 EM-6

以与EM-1相似的方式制备乳液EM-2，不同之处在于在总的生长过程中将反应容器内的银电位保持在-10mV，该乳液EM-2的颗粒粒度分布变化系数较差。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.50 \mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.0或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是33%。

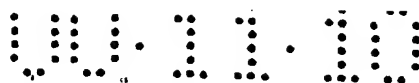
以与EM-1相似的方式制备乳液EM-3，不同之处在于在总的生长过程中将反应容器内的银电位保持在6mV，该乳液EM-3的纵横比较低。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.17 \mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为4.0或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是25.0%。

以与EM-1相似的方式制备乳液EM-4，不同之处在于在总的生长过程中将反应容器内的pH保持在6.1，该乳液EM-4在片状颗粒主要面的中心区域没有错位线。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.50 \mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.2或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是25%。

以与EM-1相似的方式制备乳液EM-5，不同之处在于生长过程当中不添加乳液(Z-1)和(SS)，该乳液EM-5在片状颗粒主要面的周边区域没有错位线。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.50 \mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.2或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是25.0%。

以与EM-4相似的方式制备乳液EM-6，不同之处在于生长过程当中不添





$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

( $m+n=9.77$ , 10% 甲醇溶液)

5.80ml

蒸馏水至

4.22升

- 5 在颗粒生长结束之后, 在40℃调节乳液使pH为5.80和Eag为70mV。将如此获得的乳液指定为EM-7。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为1.85  $\mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为13.5或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是33.0%。

10

#### 制备乳液EM-8

使用与图1相似结构的卤化银乳液制造设备, 根据以下过程制备卤化银乳液。

#### 成核过程

- 15 向JP-A 62-160128所述的带有搅拌装置的反应容器中, 添加如下所述的反应母液(Gr-1), 保持30℃同时以400rpm搅拌, 并且用0.5mol/l硫酸水溶液将pH调节为1.96。随后, 通过双喷射添加以恒定的流速在1分钟的时间内添加溶液(S-1)和(H-1), 形成成核的颗粒。

(Gr-1)

- |    |                        |        |
|----|------------------------|--------|
| 20 | 碱处理的情性明胶(平均分子量100,000) | 40.50g |
|    | 溴化钾                    | 12.40g |
|    | 蒸馏水至                   | 16.2升  |

(S-1)

- |    |      |        |
|----|------|--------|
|    | 硝酸银  | 862.5g |
| 25 | 蒸馏水至 | 4.06升  |

(H-1)

- |  |      |        |
|--|------|--------|
|  | 溴化钾  | 604.5g |
|  | 蒸馏水至 | 4.06升  |

#### 30 熟成过程

在所述成核结束之后, 向其中添加溶液(G-1), 并且在30分钟内升温至60

℃，同时使用2mol/l溴化钾水溶液将反应混合物的银电位保持在6mV(通过银离子选择电极和饱和银-卤化银参照电极测定)。接下来，用氨水调节pH至9.3并且保持7分钟后，用醋酸水溶液调节pH至6.1，同时用2mol/l溴化钾水溶液将银电位保持在6mV。此外，在温度达到60℃时，将反应容器内的反应混合物循环至超滤装置以便从反应溶液中除去数量相当于各自添加量的水溶液，并且使反应容器内的反应溶液浓缩至成核过程中反应溶液体积的一半。

(G-1)

|    |   |        |
|----|---|--------|
|    | 碱加工的惰性明胶(平均分子量为100,000)   | 173.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ |        |
| 10 | ( $m+n=9.77$ , 10%甲醇溶液)   | 5.80ml |
|    | 蒸馏水至  | 4.22升  |

#### 生长过程

在熟成过程完成之后，通过双喷射添加以加快的流速(从开始至完成12倍)在37分钟的期限内加入溶液(S-1)和(H-1)。在加完后，加入溶液(G-2)并且在调节旋转速度至550rpm之后，通过双喷射添加以加快的流速(从开始至完成1.4倍)在40分钟的期限内加入溶液(S-2)和(H-2)，同时使用2mol/l溴化钾水溶液将银电位保持在6mV。在前述添加完成之后，在15分钟内将反应容器中乳液的温度降低至40℃。随后加入溶液(z-1)，然后是溶液(SS)，此后，用氢氧化钾水溶液将pH调至9.3并进行熟化4分钟以释放碘离子。接下来，用醋酸水溶液调节pH至5.0。并且用3mol/l溴化钾水溶液将反应容器内的银电位保持在-39mV后，以加快的流速(完成时比开始时快1.5倍)在25分钟的期限内加入溶液(S-")和(H-2)，同时将反应容器内的银电位保持在-39mV。

(S-2)

|    |      |        |
|----|------|--------|
| 25 | 硝酸银  | 2.10Kg |
|    | 蒸馏水至 | 3.53升  |

(H-2)

|    |      |        |
|----|------|--------|
|    | 溴化钾  | 859.5g |
|    | 碘化钾  | 24.45g |
| 30 | 蒸馏水至 | 2.11升  |

(H-3)

|    |  |        |
|----|--|--------|
|    | 溴化钾  | 587.0g |
|    | 碘化钾  | 8.19g  |
|    | 蒸馏水至   | 1.42升  |
|    | (G-2)  |        |
| 5  | 骨胶原明胶  | 284.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$<br>( $m+n=9.77$ , 10%甲醇溶液) | 5.80ml |
|    | 蒸馏水至   | 1.93升  |
|    | (z-1)  |        |
| 10 | 对碘乙酰氨基苯磺酸钠   | 83.4g  |
|    | 蒸馏水至   | 1.00升  |
|    | (SS)   |        |
|    | 亚硫酸钠   | 29.0g  |
|    | 蒸馏水至   | 0.30升  |

15

在颗粒生长结束之后, 根据JP-A 5-72658所述方法将得到的乳液脱盐然后加入明胶水溶液。将乳液温度调节至50℃并且进行20分钟的熟化。之后将温度降至40℃并且将pH和pAg分别调节至5.80和8.06。将如此获得的乳液指定为EM-8。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为1.51 μm(即颗粒投影面积的圆形当量直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.4或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是24.0%。

20

#### 制备乳液 EM-9 至 EM-16

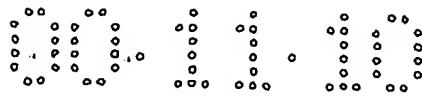
25

以与EM-8相似的方式制备乳液EM-9, 不同之处在于在熟成过程中pH保持在6.1并且在生长过程中不添加乳液(Z-1)和(SS), 该乳液EM-9的整个颗粒都没有错位线。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为1.55 μm(即平行于主要面的颗粒直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.4或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是24.0%。

30

以与EM-1相似的方式制备乳液EM-10, 不同之处在于在总的生长过程当





中将反应容器内的pH保持在6.1, 该乳液EM-10在片状颗粒主要面的中心区域没有错位线。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为 $1.57\mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.5或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是24.0%。

5 以与EM-8相似的方式制备乳液EM-11, 不同之处在于生长过程当中添加总银量40%的溶液(Z-1)和(SS)。在颗粒生长完成之后, 类似EM-8地调节乳液pH为5.80和EAg为70mV。如此获得的乳液称作EM-11。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为 $1.50\mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为6.7或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是24.0%。

10 以与EM-8相似的方式制备乳液EM-12, 不同之处在于生长过程当中添加总银量95%的溶液(Z-1)和(SS)。在颗粒生长完成之后, 类似EM-8地调节乳液pH为5.80和EAg为70mV。如此获得的乳液称作EM-12。由乳液颗粒的电子显微照片, 可以证明乳液颗粒是片状颗粒, 其平均颗粒直径为 $1.55\mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值), 总颗粒投影面积的50%被纵横比为6.8或更多的片状颗粒所占据, 并且颗粒粒度分布的变化系数是23.5%。

15 以与EM-8相似的方式制备乳液EM-13, 除了如下改变熟成过程。  
熟成过程

20 在前述成核结束之后, 向其中添加溶液(G-1), 并且在30分钟内升温至 $60^{\circ}\text{C}$ , 同时使用2N溴化钾水溶液将银电位保持在6mV(通过银离子选择电极和饱和银-氯化银参照电极测定)。接下来, 用氨水调节pH至9.3并且将反应混合物进一步放置7分钟, 然后用醋酸水溶液调节pH至6.1, 同时用2N溴化钾水溶液将银电位保持在6mV。此外, 在温度达到 $60^{\circ}\text{C}$ 时, 将反应容器内的反应混合物溶液循环至超滤装置以便从反应溶液中除去数量相当于各自添加量的水溶液, 并且使反应容器内的反应溶液浓缩至成核过程中反应溶液体积的2/3。

(G-1)

|    |   |        |
|----|---|--------|
| 30 | 碱加工的情性明胶(平均分子量为100,000)   | 173.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ |        |
|    | ( $m+n=9.77$ , 10%甲醇溶液)   | 4.35ml |

蒸馏水至

4.22升

在颗粒生长完成之后，类似EM-8地调节乳液至pH 5.80和EAg 70mV。如此获得的乳液称作EM-13。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.55 \mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为7.4或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是24.5%。

5 以与EM-8相似的方式制备乳液EM-14，不同之处在于在熟成过程中将反应溶液浓缩至成核中反应溶液的1/3并且在生长过程中添加了溶液(S-1)和(H-1)之后，添加溶液(G-2)，然后在添加溶液(S-2)和(H-2)之前加入热水，热水的  
10 体积相当于熟成过程中排出的溶液体积，之后排水以便反应容器中保持恒定的液体体积。在颗粒生长完成之后，类似EM-8地调节乳液至pH 5.80和EAg 70mV。如此获得的乳液称作EM-14。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.60 \mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为8.2或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是22.0%。  
15

以与EM-14相似的方式制备乳液EM-15，不同之处在于在熟成过程中将反应溶液浓缩至成核中反应溶液的1/5。在颗粒生长完成之后，类似EM-8地调节乳液至pH 5.80和EAg 70mV。如此获得的乳液称作EM-15。由乳液颗粒的电子显微照片，可以证明乳液颗粒是片状颗粒，其平均颗粒直径为 $1.60 \mu\text{m}$ (即平行于主要面的颗粒直径的平均值)，总颗粒投影面积的50%被纵横比为8.0或更多的片状颗粒所占据，并且颗粒粒度分布的变化系数是17.0%。  
20

以与EM-14相似的方式制备乳液EM-16，除了如下改变成核过程和熟成过程。

#### 成核过程

25 向JP-A 62-160128所述的带有搅拌装置的反应容器中，添加如下所述的反应母液 (Gr-1)，保持在 $30^\circ\text{C}$ 同时以400rpm搅拌，并且用 $0.5\text{mol/l}$ 硫酸水溶液将pH调节为1.96。随后，通过双喷射添加以恒定的流速在1分钟的时间内添加溶液(S-1)和(H-1)，形成成核的颗粒。

(Gr-1)

|    |                        |        |
|----|------------------------|--------|
| 30 | 碱处理的惰性明胶(平均分子量100,000) | 405.0g |
|    | 溴化钾                    | 124.0g |

|   |       |        |
|---|-------|--------|
|   | 蒸馏水至  | 162.0升 |
|   | (S-1) |        |
|   | 硝酸银   | 862.5g |
|   | 蒸馏水至  | 4.06升  |
| 5 | (H-1) |        |
|   | 溴化钾   | 604.5g |
|   | 蒸馏水至  | 4.06升  |

#### 熟成过程

在前述成核结束之后,向其中添加溶液(G-1),并且在30分钟内升温至60  
 10 ℃,同时使用2mol/l溴化钾水溶液将反应混合物的银电位保持在6mV(通过银  
 离子选择电极和饱和银-卤化银参照电极测定)。接下来,用氨水调节pH至9.3  
 并且保持7分钟后,用醋酸水溶液调节pH至6.1,同时用2mol/l溴化钾水溶液  
 将银电位保持在6mV。此外,在温度达到60℃时,将反应容器内的反应混合  
 物循环至超滤装置以便从反应溶液中除去数量相当于各自添加量的水溶  
 15 液,并且使反应容器内的反应溶液浓缩至成核过程中反应溶液体积的1/5。

#### (G-1)

|    |   |        |
|----|---|--------|
|    | 碱加工的惰性明胶(平均分子量为100,000)   | 173.9g |
|    | $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ |        |
|    | ( $m+n=9.77$ , 10%甲醇溶液)   | 5.80ml |
| 20 | 蒸馏水至  | 4.22升  |

在颗粒生长结束之后,类似EM-8地在40℃下调节乳液使pH至5.80和EAg  
 至70mV。将如此获得的乳液指定为EM-16。由乳液颗粒的电子显微照片,可  
 以证明乳液颗粒是片状颗粒,其平均颗粒直径为 $1.92\mu\text{m}$ (即颗粒投影面积的  
 25 圆形当量直径的平均值),总颗粒投影面积的50%被纵横比为15.0或更多的片  
 状颗粒所占据,并且颗粒粒度分布的变化系数是15.0%。在图2中,显示了乳  
 液EM-16的卤化银颗粒的电子显微照片,其中31表示位于主要面中心区域的  
 错位线,而32表示主要面周边区域的错位线。图3是乳液EM-16的颗粒切面的  
 电子显微照片,其中33和34分别是主要面和双平面,35表示主要面与离主要  
 30 面最近的双平面之间的距离。

乳液Em-1至EM-16的组成和颗粒结构汇总于下表1-3中。

表1

| 乳液        | (1)<br>平均颗粒<br>直径 $\mu\text{m}$ | (2)<br>纵横<br>比 | (3)<br>颗粒直径的变<br>化系数(%)*1 | (4)<br>颗粒厚度的变<br>化系数(%)*2 | (5)<br>$b/a$ 平<br>均值*3 | (6)<br>颗粒的<br>$0 \leq b/a \leq 1.3$ *4 |
|-----------|---------------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|------------------------|--|
| EM-1(对比)  | 1.51                            | 6.7            | 25                        | 42                        | 1.5                    | 30                                     |
| EM-2(对比)  | 1.50                            | 7.0            | 33                        | 50                        | 1.6                    | 30                                     |
| EM-3(对比)  | 1.17                            | 4.0            | 25                        | 40                        | 1.6                    | 20                                     |
| EM-4(对比)  | 1.50                            | 7.2            | 25                        | 40                        | 1.6                    | 30                                     |
| EM-5(对比)  | 1.46                            | 6.3            | 25                        | 40                        | 1.6                    | 30                                     |
| EM-6(对比)  | 1.50                            | 7.2            | 25                        | 40                        | 1.6                    | 30                                     |
| EM-7(对比)  | 1.85                            | 13.5           | 33                        | 35                        | 1.4                    | 50                                     |
| EM-8(发明)  | 1.55                            | 7.4            | 24                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-9(发明)  | 1.55                            | 7.4            | 24                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-10(发明) | 1.57                            | 7.6            | 24                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-11(发明) | 1.50                            | 6.7            | 24                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-12(发明) | 1.55                            | 6.8            | 24                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-13(发明) | 1.55                            | 7.0            | 25                        | 25                        | 1.3                    | 85                                     |
| EM-14(发明) | 1.60                            | 8.2            | 22                        | 23                        | 1.2                    | 90                                     |
| EM-15(发明) | 1.60                            | 8.0            | 17                        | 23                        | 1.1                    | 95                                     |
| EM-16(发明) | 1.92                            | 15.0           | 15                        | 18                        | 1.0                    | 100                                    |

\*1 总颗粒的颗粒直径变化系数

\*2 总颗粒的颗粒厚度变化系数

\*3 片状颗粒的平均 $b/a$ 值

5 \*4 纵横比为6.0或更大并且满足 $0 \leq b/a \leq 1.3$ 的片状颗粒基于总颗粒投影面积的百分数

表2

| 乳液    | 错位线               |                        |                     |                      |                      |                           |                      |                      |
|-------|-------------------|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
|       | (7)<br>周边<br>区域*1 | (8)<br>平均值(线/<br>颗粒)*2 | (9)<br>比例1<br>(%)*3 | (10)<br>比例2<br>(%)*4 | (11)<br>比例3<br>(%)*5 | (12)<br>比例3的变化<br>率数(%)*6 | (13)<br>比例4<br>(%)*7 | (14)<br>比例5<br>(%)*8 |
| EM-1  | 有                 | 40                     | 70                  | 60                   | 15                   | 35                        | 25                   | 20                   |
| EM-2  | 有                 | 30                     | 70                  | 60                   | 12                   | 45                        | 25                   | 20                   |
| EM-3  | 有                 | 10                     | 50                  | 40                   | 5                    | 40                        | 25                   | 20                   |
| EM-4  | 有                 | 30                     | 70                  | 0                    | 13                   | 35                        | 25                   | 20                   |
| EM-5  | 没有                | 0                      | 0                   | 0                    | -                    | -                         | 0                    | 0                    |
| EM-6  | 没有                | 0                      | 0                   | 0                    | -                    | -                         | 0                    | 0                    |
| EM-7  | 有                 | 10                     | 60                  | 50                   | 15                   | 45                        | 20                   | 15                   |
| EM-8  | 有                 | 60                     | 85                  | 75                   | 25                   | 25                        | 85                   | 85                   |
| EM-9  | 没有                | 0                      | 0                   | 0                    | -                    | -                         | 0                    | 0                    |
| EM-10 | 有                 | 60                     | 85                  | 0                    | 28                   | 25                        | 85                   | 85                   |
| EM-11 | 有                 | 30                     | 85                  | 75                   | 42                   | 35                        | 85                   | 85                   |
| EM-12 | 有                 | 20                     | 75                  | 65                   | 0.4                  | 30                        | 75                   | 75                   |
| EM-13 | 有                 | 40                     | 80                  | 70                   | 15                   | 30                        | 75                   | 70                   |
| EM-14 | 有                 | 70                     | 90                  | 80                   | 25                   | 20                        | 90                   | 90                   |
| EM-15 | 有                 | 70                     | 95                  | 85                   | 30                   | 20                        | 95                   | 95                   |
| EM-16 | 有                 | 50                     | 100                 | 95                   | 25                   | 10                        | 100                  | 100                  |

\*1 颗粒周边区域中的错位线

\*2 每颗粒中，颗粒周边区域中错位线的平均值

\*3 周边区域具有错位线的颗粒的比例(%数量，基于总颗粒)

5 \*4 中心和周边区域具有错位线的颗粒的比例(%数量，基于总颗粒)

\*5 周边区域中被错位线占据的面积与主要面面积的平均比(%)

\*6 颗粒之中，周边区域中被错位线占据的面积与主要面面积之比的变  
化系数

\*7 具有10个或更多错位线/颗粒并且满足 $0=b/a=1.3$ 条件的颗粒的比例  
10 (%数量，基于总的颗粒)

\*8 具有10个或更多错位线/颗粒、满足 $0=b/a=1.3$ 条件(%数量, 基于总的颗粒)并且周边区域中被错位线所占面积与主要面面积之平均比为0.5-40%的颗粒的比例(%数量, 基于总的颗粒)

5

表3

| 乳液    | (15)<br>平均双平<br>面间距<br>( $\mu\text{m}$ )*1 | (16)<br>双平面间距<br>的变化系数<br>(%)*2 | (17)<br>平均碘化<br>物含量<br>(mol%)*3 | (18)<br>碘化物的<br>变化系数<br>(%)*4 | (19)<br>平均最大<br>边长比<br>*5 | (20)<br>最大边长比<br>的变化系数<br>(%)*6 | (21)<br>反应溶液<br>的体积比<br>*7 |
|-------|--|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| EM-1  | 0.025                                      | 37                              | 2.35                            | 35                            | 1.6                       | 30                              | 1                          |
| EM-2  | 0.027                                      | 42                              | 2.33                            | 43                            | 1.8                       | 40                              | 1                          |
| EM-3  | 0.022                                      | 35                              | 2.25                            | 40                            | 1.7                       | 28                              | 1                          |
| EM-4  | 0.025                                      | 35                              | 2.33                            | 32                            | 1.6                       | 30                              | 1                          |
| EM-5  | 0.025                                      | 35                              | 1.00                            | 30                            | 1.6                       | 30                              | 1                          |
| EM-6  | 0.025                                      | 35                              | 1.00                            | 28                            | 1.6                       | 28                              | 1                          |
| EM-7  | 0.015                                      | 26                              | 2.00                            | 40                            | 1.7                       | 40                              | 1                          |
| EM-8  | 0.020                                      | 20                              | 2.40                            | 25                            | 1.3                       | 23                              | 1/2                        |
| EM-9  | 0.020                                      | 20                              | 1.10                            | 20                            | 1.3                       | 23                              | 1/2                        |
| EM-10 | 0.020                                      | 20                              | 2.38                            | 25                            | 1.3                       | 23                              | 1/2                        |
| EM-11 | 0.020                                      | 20                              | 2.30                            | 27                            | 1.3                       | 23                              | 1/2                        |
| EM-12 | 0.020                                      | 20                              | 2.35                            | 22                            | 1.3                       | 23                              | 1/2                        |
| EM-13 | 0.020                                      | 25                              | 2.33                            | 25                            | 1.5                       | 25                              | 2/3                        |
| EM-14 | 0.017                                      | 17                              | 2.40                            | 20                            | 1.2                       | 20                              | 1/3                        |
| EM-15 | 0.015                                      | 15                              | 2.40                            | 15                            | 1.1                       | 15                              | 1/5                        |
| EM-16 | 0.013                                      | 10                              | 2.40                            | 10                            | 1.0                       | 10                              | 1/5                        |

\*1 总片状颗粒的双平面之间间距的平均值

\*2 总片状颗粒之中双平面间距的变化系数

\*3 总颗粒的平均碘化物含量

\*4 颗粒之中碘化物含量的变化系数

\*5 六角形片状颗粒的最大边长与最小边长之平均比

10

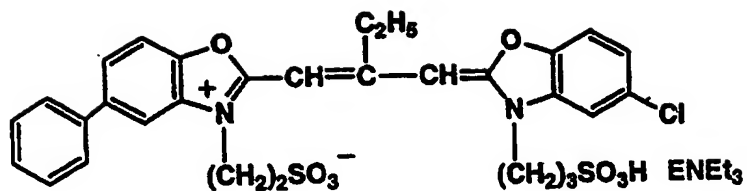
\*6 片状颗粒之中最大边长与最小边长之比的变化系数

\*7 熟成完成时的反应溶液体积与成核完成时的反应溶液体积之比

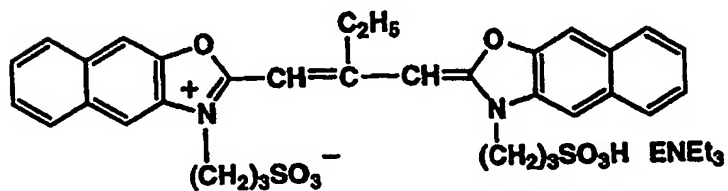
5 将所获得的乳液分别进行敏化处理。即将0.5mol的各个乳液于40℃下溶化并且用溴化钾水溶液将化学敏化过程中的pAg调节至8.3-8.5之后，加入光谱敏化染料SD-1、2和3(1:1:1)，其量达到约70%的总覆盖率。之后，加入硒化三磷、硫代硫酸钠、氯金酸和硫氰酸钾，以便化学熟化至最佳程度。在化学熟化完成之后，加入4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-四氮杂茛(还称为TAI)和1-苯基-5-巯基四唑(还称为PMT)。



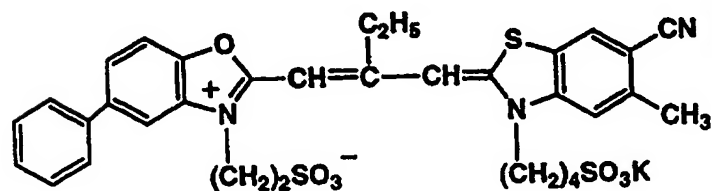
SD-1



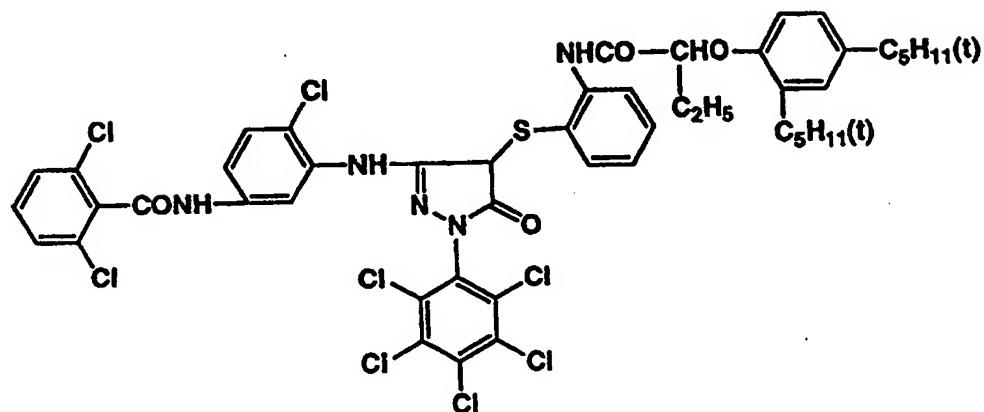
SD-2

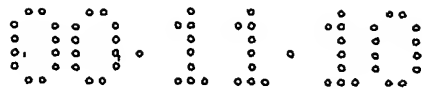


SD-3



偶联剂-1





## 制备单层照相材料样品

将各个敏化过的乳液涂布在覆盖有中性灰银防晕染料层的乙酰纤维素膜载体上，形成乳液层，并且在乳液层上再涂布明胶层( $4.3\text{g}/\text{m}^2$ )，其中明胶层含有表面活性剂和双(乙烯基磺酰)甲烷硬化剂(1.75%总明胶的量)。此时，  
5 银覆盖率为 $0.646\text{g Ag}/\text{m}^2$ 且乳液层含有总共 $1.08\text{g}/\text{m}^2$ 的偶联剂-1、表面活性剂和明胶。由此，使用乳液EM-1至EM-16，制备照相材料样品101至116。

## 评价照相性能

将样品101至116分别通过光楔形物(wedge)和滤光器Y-48(玻璃滤光器，  
10 东芝公司出品)曝光并且根据如下描述的步骤处理。使用光密度计(PDA-65，柯尼卡公司出品)测定处理过样品的绿色光密度，并且评价其感光度、颗粒度、压力耐受性和放射线灰雾。

对于感光度，将照相材料样品在曝光后(1/200秒)1分钟内处理。感光度由曝光量 $H$ (用 $\text{lux}\cdot\text{sec}$ 表示)倒数的相对值来表达，基于样品101的感光度为  
15 100(其中值越高说明感光度越大)，其中所说的曝光量为达到最小密度( $D_{\min}$ )加0.15的密度值。

颗粒度表示为当用测微光度计(PDA-5，柯尼卡公司出品)扫描 $D_{\min}$ 加0.5的密度时密度变化的标准偏差(RMS值)相对值，基于样品101的颗粒度为  
20 100，其中所说的测微光度计具有 $250\mu\text{m}^2$ 的缝隙扫描面积。此时，值越小说明颗粒度越优越。

如下测定压力耐受性。使用刮痕测试仪(Shinto Kagaky公司出品)在 $23^\circ\text{C}$ 和55%RH的条件下，允许具有 $0.025\text{mm}$ 顶部曲率的探针以恒定速度在样品上移动，同时装载5g负荷。之后，将样品曝光(1/200秒)并且处理，并且测定 $D_{\min}$ 和 $D_{\min}$ 加0.4的密度、负荷部分的密度变化、 $\Delta D1(D_{\min})$ 和 $\Delta D2(D_{\min}+0.4)$ ，  
25 并且用基于样品101的 $\Delta D1$ 和 $\Delta D2$ 为100的相对值表示。此时，值越小说明压力耐受性优越。

为评价放射灰雾，使用具有 $^{137}\text{Cs}$ 的放射源将照相材料样品于 $200\text{mR}$ 的曝光剂量放射曝光。与前述测定密度的相似方式也对曝光的样品进行处理。放射灰雾表示为放射灰雾增加的相对值(表示为 $\Delta F$ )，即通过放射曝光获得的  
30 灰雾密度减去通过常规曝光获得的灰雾密度之间的差，基于样品101为100。

## 处理配方和条件

## 处理步骤:

|   |        |       |                                |
|---|--------|-------|--------------------------------|
|   | 1、彩色显影 | 3分15秒 | $38.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ |
|   | 2、漂白   | 6分30秒 | $38.0 \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ |
| 5 | 3、冲洗   | 3分15秒 | $24-41^{\circ}\text{C}$        |
|   | 4、定影   | 6分30秒 | $38.0 \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ |
|   | 5、冲洗   | 3分15秒 | $24-41^{\circ}\text{C}$        |
|   | 6、稳定   | 3分15秒 | $38.0 \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ |
|   | 7、干燥   |       | $50^{\circ}\text{C}$ 或更高       |

10

各个步骤中所用的处理溶液的组成如下。

## 彩色显影溶液

|    |                                       |       |
|----|---------------------------------------|-------|
|    | 4-氨基-3-甲基-N-乙基-N-( $\beta$ -羟基乙基)硫酸苯胺 | 4.75g |
|    | 无水亚硫酸钠                                | 4.25g |
| 15 | 羟胺 $\cdot$ 1/2硫酸盐                     | 2.0g  |
|    | 无水碳酸钾                                 | 37.5g |
|    | 溴化钠                                   | 1.3g  |
|    | 次氨基三乙酸三钠(一氢化物)                        | 2.5g  |
|    | 氢氧化钾                                  | 1.0g  |
| 20 | 加水至1升, pH调节至10.1。                     |       |

## 漂白溶液

|    |                       |       |
|----|-----------------------|-------|
|    | 乙二胺四乙酸铵铁              | 100g  |
|    | 乙二胺四乙酸铵               | 10g   |
| 25 | 溴化铵                   | 150g  |
|    | 冰醋酸                   | 10.0g |
|    | 加水至1升, 并且用氨将pH调节至6.0。 |       |

## 定影溶液

|    |        |      |
|----|--------|------|
| 30 | 硫代硫酸铵  | 175g |
|    | 无水亚硫酸钠 | 8.5g |

焦亚硫酸钠

2.3g

加水至1升，并且pH调节至6.0。

稳定溶液

5

甲醛溶液(37%水溶液)

1.5ml

Koniducks(柯尼卡公司出品)

7.5ml

加水至1升。

表4

| 样品  | 感光度 | 灰雾   | 颗粒度 | $\Delta D1$ | $\Delta D2$ | $\Delta F$ |
|-----|-----|------|-----|-------------|-------------|------------|
| 101 | 100 | 0.20 | 100 | 100         | 100         | 100        |
| 102 | 95  | 0.20 | 110 | 115         | 118         | 120        |
| 103 | 85  | 0.20 | 100 | 110         | 110         | 104        |
| 104 | 100 | 0.20 | 105 | 110         | 108         | 115        |
| 105 | 85  | 0.20 | 100 | 105         | 105         | 110        |
| 106 | 75  | 0.20 | 90  | 93          | 90          | 95         |
| 107 | 110 | 0.20 | 135 | 125         | 140         | 125        |
| 108 | 115 | 0.17 | 93  | 94          | 92          | 96         |
| 109 | 90  | 0.17 | 75  | 85          | 85          | 90         |
| 110 | 115 | 0.17 | 95  | 98          | 98          | 100        |
| 111 | 110 | 0.17 | 95  | 95          | 95          | 98         |
| 112 | 103 | 0.19 | 98  | 98          | 98          | 98         |
| 113 | 108 | 0.18 | 92  | 92          | 92          | 97         |
| 114 | 115 | 0.16 | 90  | 90          | 90          | 94         |
| 115 | 117 | 0.16 | 87  | 87          | 87          | 90         |
| 116 | 120 | 0.16 | 85  | 85          | 85          | 90         |

10

如从表4中看出，本发明的样品显出优越的感光度、颗粒度和压力耐受性，并且放射灰雾有所改进。

实施例2

### 制备照相材料样品

向乳液EM-1中，分别添加 $4.0 \times 10^{-4}$ 、 $8.0 \times 10^{-5}$ 和 $5.0 \times 10^{-5}$  mol/mol Ag数量的敏化染料SD-1、2和3，并且在55℃下进行15分钟的熟化，然后向其中进一步添加化学敏化剂(硫代硫酸钠、氯金酸和硫氰酸钾)进行熟化。此时，调整化学敏化剂的量和熟化时间，以达到最佳感光度-灰雾关系。在熟化完成之后，加入10mg/mol Ag的1-苯基-5-巯基四唑和500mg/mol Ag的4-羟基-6-甲基-1,3,3a,7-四氮杂茚以稳定乳液。

### 制备彩色照相材料

10 将如此敏化的乳液运用至高速绿色感光层中，在涂胶的三乙酰纤维素膜载体上形成含有如下所示组成的后面层，制备成多层彩色照相材料样品101至105。各个化合物的添加量用g/m<sup>2</sup>表示，条件是换算成银量的卤化银或胶体银的量以及敏化染料的量(表示为SD)用mol/Ag mol表示。

#### 第1层：防晕层

|    |       |       |
|----|-------|-------|
| 15 | 黑色胶体银 | 0.16  |
|    | UV-1  | 0.3   |
|    | CM-2  | 0.123 |
|    | CC-1  | 0.044 |
|    | OIL-1 | 0.167 |
| 20 | 明胶    | 1.33  |

#### 第2层：中间层

|  |       |       |
|--|-------|-------|
|  | AS-1  | 0.160 |
|  | OIL-1 | 0.20  |
|  | 明胶    | 0.69  |

#### 25 第3层：低速红色感光层

|    |         |                       |
|----|---------|-----------------------|
|    | 碘溴化银乳液a | 0.20                  |
|    | 碘溴化银乳液b | 0.29                  |
|    | SD-4    | $2.37 \times 10^{-5}$ |
|    | SD-5    | $1.2 \times 10^{-4}$  |
| 30 | SD-6    | $2.4 \times 10^{-4}$  |
|    | SD-7    | $2.4 \times 10^{-6}$  |

|    |             |                      |
|----|-------------|----------------------|
|    | C-1         | 0.32                 |
|    | CC-1        | 0.038                |
|    | OIL-2       | 0.28                 |
|    | AS-2        | 0.002                |
| 5  | 明胶          | 0.73                 |
|    | 第4层：中速红色感光层 |                      |
|    | 碘溴化银乳液c     | 0.10                 |
|    | 碘溴化银乳液d     | 0.86                 |
|    | SD-4        | $4.5 \times 10^{-5}$ |
| 10 | SD-5        | $2.3 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-6        | $4.5 \times 10^{-4}$ |
|    | C-2         | 0.52                 |
|    | CC-1        | 0.06                 |
|    | D-2         | 0.047                |
| 15 | OIL-2       | 0.46                 |
|    | AS-2        | 0.004                |
|    | 明胶          | 1.30                 |
|    | 第5层：高速红色感光层 |                      |
|    | 碘溴化银乳液c     | 0.13                 |
| 20 | 碘溴化银乳液d     | 1.18                 |
|    | SD-4        | $3.0 \times 10^{-5}$ |
|    | SD-5        | $1.5 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-6        | $3.0 \times 10^{-4}$ |
|    | C-2         | 0.047                |
| 25 | C-3         | 0.09                 |
|    | CC-1        | 0.036                |
|    | D-2         | 0.024                |
|    | OIL-2       | 0.27                 |
|    | AS-2        | 0.006                |
| 30 | 明胶          | 1.28                 |
|    | 第6层：中间层     |                      |

|    |             |                      |
|----|-------------|----------------------|
|    | OIL-1       | 0.29                 |
|    | AS-1        | 0.23                 |
|    | 明胶          | 1.00                 |
|    | 第7层：低速绿色感光层 |                      |
| 5  | 碘溴化银乳液a     | 0.19                 |
|    | 碘溴化银乳液b     | 0.062                |
|    | SD-7        | $3.6 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-8        | $3.6 \times 10^{-4}$ |
|    | 品红偶联剂(M-3   | 0.18                 |
| 10 | CM-2        | 0.033                |
|    | OIL-1       | 0.22                 |
|    | AS-2        | 0.002                |
|    | AS-3        | 0.05                 |
|    | 明胶          | 0.61                 |
| 15 | 第8层：中间层     |                      |
|    | OIL-1       | 0.26                 |
|    | AS-1        | 0.054                |
|    | 明胶          | 0.80                 |
|    | 第9层：中速绿色感光层 |                      |
| 20 | 碘溴化银乳液e     | 0.54                 |
|    | 碘溴化银乳液f     | 0.54                 |
|    | SD-1        | $3.7 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-2        | $7.4 \times 10^{-5}$ |
|    | SD-83       | $5.0 \times 10^{-5}$ |
| 25 | M-1         | 0.33                 |
|    | M-3         | 0.17                 |
|    | CM-2        | 0.024                |
|    | CM-3        | 0.029                |
|    | D-1         | 0.005                |
| 30 | D-3         | 0.024                |
|    | OIL-1       | 0.73                 |

|    |              |                      |
|----|--------------|----------------------|
|    | AS-2         | 0.003                |
|    | AS-3         | 0.035                |
|    | 明胶           | 1.80                 |
|    | 第10层：高速绿色感光层 |                      |
| 5  | 敏化乳液         | 1.19                 |
|    | SD-1         | $4.0 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-2         | $8.0 \times 10^{-5}$ |
|    | SD-3         | $5.0 \times 10^{-5}$ |
|    | M-1          | 0.065                |
| 10 | CM-2         | 0.026                |
|    | CM-3         | 0.022                |
|    | D-1          | 0.003                |
|    | D-3          | 0.003                |
|    | OIL-1        | 0.19                 |
| 15 | OIL-2        | 0.43                 |
|    | AS-3         | 0.017                |
|    | AS-2         | 0.014                |
|    | 明胶           | 1.23                 |
|    | 第11层：黄色过滤层   |                      |
| 20 | 黄色胶体银        | 0.05                 |
|    | OIL-1        | 0.18                 |
|    | AS-1         | 0.16                 |
|    | 明胶           | 1.00                 |
|    | 第12层：低速蓝色感光层 |                      |
| 25 | 碘溴化银乳液b      | 0.22                 |
|    | 碘溴化银乳液a      | 0.08                 |
|    | 碘溴化银乳液f      | 0.09                 |
|    | SD-9         | $6.5 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-10        | $2.5 \times 10^{-4}$ |
| 30 | Y-A          | 0.77                 |
|    | D-4          | 0.017                |



|    |              |                      |
|----|--------------|----------------------|
|    | OIL-1        | 0.31                 |
|    | AS-2         | 0.002                |
|    | 明胶           | 1.29                 |
|    | 第13层：高速蓝色感光层 |                      |
| 5  | 碘溴化银乳液b      | 0.41                 |
|    | 碘溴化银乳液g      | 0.61                 |
|    | SD-9         | $4.4 \times 10^{-4}$ |
|    | SD-10        | $1.5 \times 10^{-4}$ |
|    | Y-A          | 0.23                 |
| 10 | OIL-1        | 0.10                 |
|    | AS-2         | 0.004                |
|    | 明胶           | 1.20                 |
|    | 第14层：第一保护层   |                      |
|    | 碘溴化银乳液h      | 0.30                 |
| 15 | UV-1         | 0.055                |
|    | UV-2         | 0.110                |
|    | OIL-2        | 0.30                 |
|    | 明胶           | 1.32                 |
|    | 第15层：第二保护层   |                      |
| 20 | 聚合物PM-1      | 0.15                 |
|    | 聚合物PM-2      | 0.04                 |
|    | WAX-1        | 0.02                 |
|    | D-5          | 0.001                |
|    | 明胶           | 0.55                 |
| 25 |              |                      |

上述的碘溴化银乳液的性能如下显示，其中平均颗粒粒度是指基于与颗粒相同体积的立方体之边长。

| 乳液 | 平均颗粒粒度( $\mu\text{m}$ ) | 平均AgI含量(mol%) | 直径/厚度比 |
|----|-------------------------|---------------|--------|
| a  | 0.30                    | 2.0           | 1.0    |
| b  | 0.40                    | 8.0           | 1.4    |
| c  | 0.60                    | 7.0           | 3.1    |

|   |      |     |     |
|---|------|-----|-----|
| d | 0.74 | 7.0 | 5.0 |
| e | 0.60 | 7.0 | 4.1 |
| f | 0.65 | 8.0 | 1.4 |
| g | 1.00 | 8.0 | 2.0 |
| h | 0.05 | 2.0 | 1.0 |

在上述的乳液中，例如乳液d，是根据以下所述的过程制备的。乳液h是参考JP A 1-183417、1-183644、1-183645和2-166442制备。

## 5 制备种乳液-1

通过双喷射法在2分钟内向保持在35℃并且用JP-B 58-58288和58-58289中所述混合搅拌器搅拌的溶液A1添加硝酸银水溶液(1.161mol)和溴化钾与碘化钾的混合水溶液(含2mol%碘化钾)，同时保持银电位为0mV(通过银电极和饱和银-氯化银参照电极测定)，形成核颗粒。然后在60分钟内将温度升至60℃，并且在用碳酸钠水溶液将pH调整为5.0之后，通过双喷射法在42分钟内添加硝酸银水溶液(5.902mol)和溴化钾和碘化钾的混合水溶液(含2mol%碘化钾)，同时保持银电位为9mV。在添加完成之后，将温度降至40℃并且根据常规絮凝洗涤使乳液脱盐。所得的种乳液由平均当量球直径为0.24 μm且平均纵横比为4.8的颗粒组成。总颗粒投影面积的至少90%被最大边长比为1.0-2.0的六角形片状颗粒所占据。该乳液指定为种乳液-1

### 溶液A1

|  |        |
|--|--------|
| 骨胶原明胶  | 24.2g  |
| 溴化钾  | 10.8g  |
| HO(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> (CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O) <sub>19.8</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H<br>(m+n=9.77, 10%甲醇溶液) | 6.78ml |
| 10%硝酸盐   | 114ml  |
| 蒸馏水至   | 9657ml |

### 制备细碘化银颗粒乳液SMC-1

向5升6.0wt%含0.06mol碘化钾的明胶溶液用10分钟的时间添加含7.06mol硝酸银的水溶液和含7.06mol碘化钾的水溶液各2升，同时使用硝酸将

pH维持在2.0并且温度保持在40℃。在颗粒形成完成之后，使用碳酸钠水溶液将pH调整为6.0。所得溶液由平均直径为0.05 μm的细碘化银颗粒组成，并且指定为SMC-1。

### 5 制备碘溴化银乳液d

将700ml 4.5wt%的含0.178mol当量种乳液-1的惰性明胶溶液和0.5ml 10%  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{19.8}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $m+n=9.77$ )的乙醇溶液保持在75℃, 并且在将pAg和pH分别调节至8.3和5.0之后, 根据以下过程边剧烈搅拌边制备卤化银乳液。

10 1)通过双喷射法添加3.093mol硝酸银水溶液、0.287mol SMC-1和溴化钾水溶液,同时将pAg和pH分别保持为8.4和5.0。

2)接下来, 将温度降至60℃并且pAg调节至9.8, 然后, 加入0.071mol的SMC-1并且熟化2分钟(引入错位线)。

3)进而,通过双喷射法添加0.959mol硝酸银水溶液、0.030mol SMC-1和  
15 溴化钾水溶液,同时将pAg和pH分别保持为9.8和5.0。

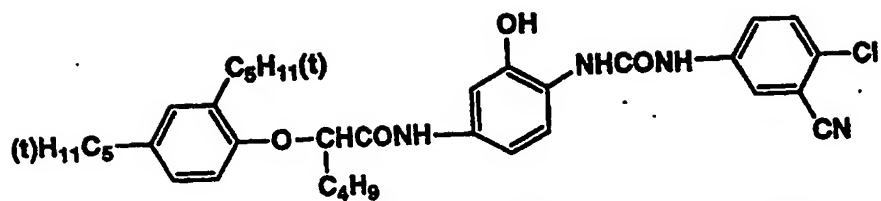
在颗粒形成期间,各溶液以最佳流速添加,以便不引起成核或奥斯特瓦尔德熟化。在添加完成之后,在40℃下根据常规絮凝洗涤使乳液脱盐,向其中添加明胶并且将乳液再分散并且调节pAg和pH为8.1和5.8。所得乳液由平均粒度为0.75 μm(等体积立方体的边长)、平均纵横比为5.0且从颗粒内部显出碘化物含量为2/8.5/X/3mol%的颗粒组成,其中X表示错位线的引入位置。由电子显微镜观察证实,总颗粒投影面积的至少60%被颗粒边缘位置和内部均具有5条或更多错位线的颗粒所占据。表面的碘化银含量为6.7mol%。

在如此制备的乳液d和f中添加前述的敏化染料并且熟化，然后通过添加碘化三苯胺、硫代硫酸钠、氯金酸和硫氰酸钾进行化学敏化，直至感光度与灰雾的关系达到最佳点。按相似于碘溴化银乳液d的放射对碘溴化银乳液a、b、c、e、f和g分别光谱和化学敏化

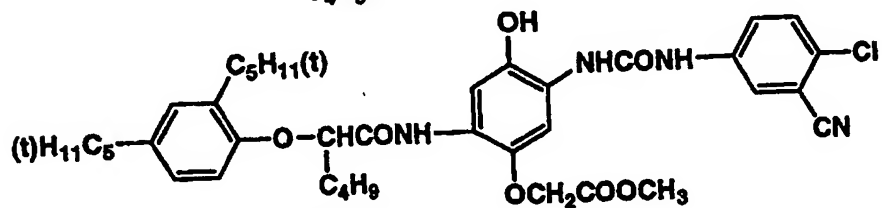
除上述组合物外，还添加涂布助剂SU-1、SU-2和SU-3；分散助剂SU-4；粘度调节剂V-1；稳定剂ST-1和ST-2；含重均分子量为10,000和1,100,000的两种类型聚乙烯吡咯烷酮的灰雾抑制剂AF-1和AF-2；抑制剂AF-3、AF-4和AF-5；硬化剂H-1和H-2；以及抗菌剂Ase-1。

样品中所用化合物的结构如下所示

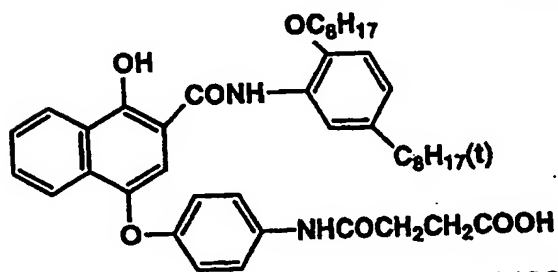
**C-1**



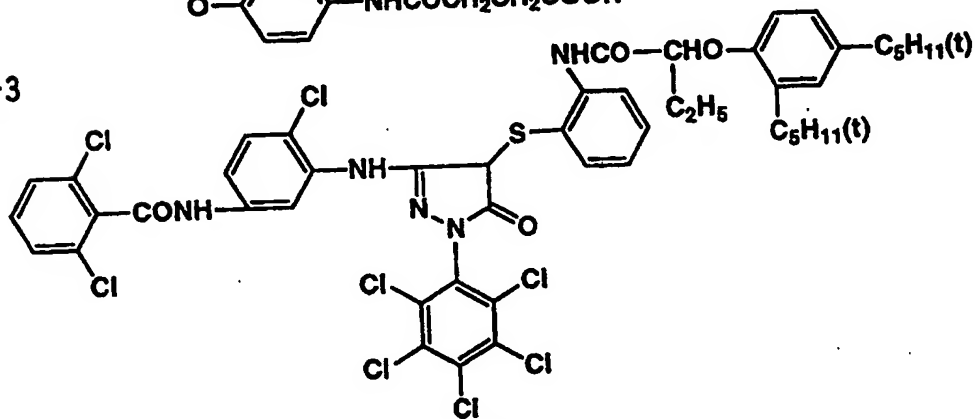
C-2



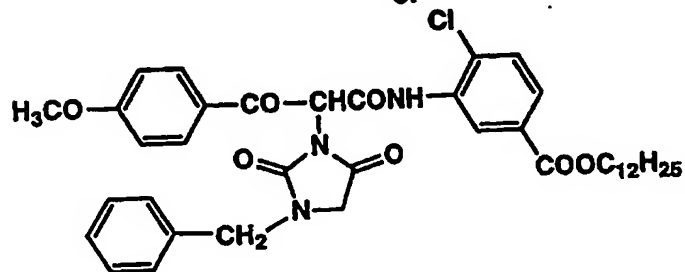
C-3



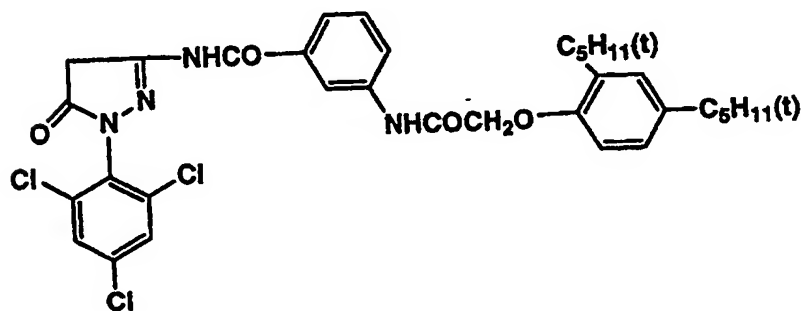
**M-3**



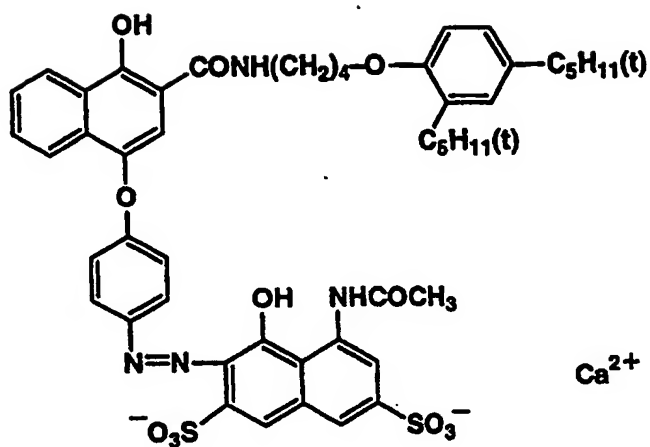
**Y-A**



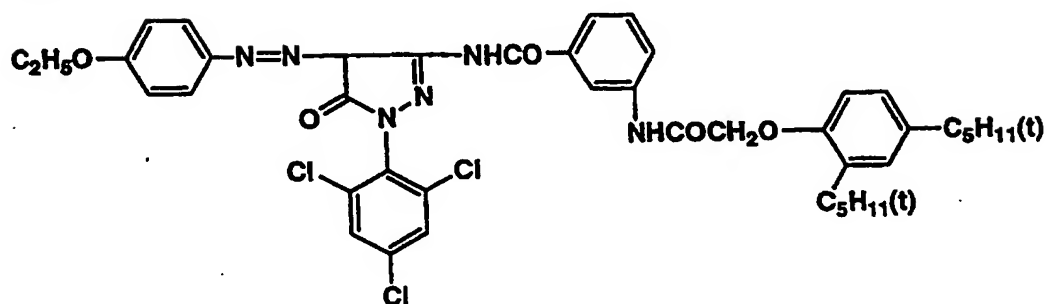
**M-1**



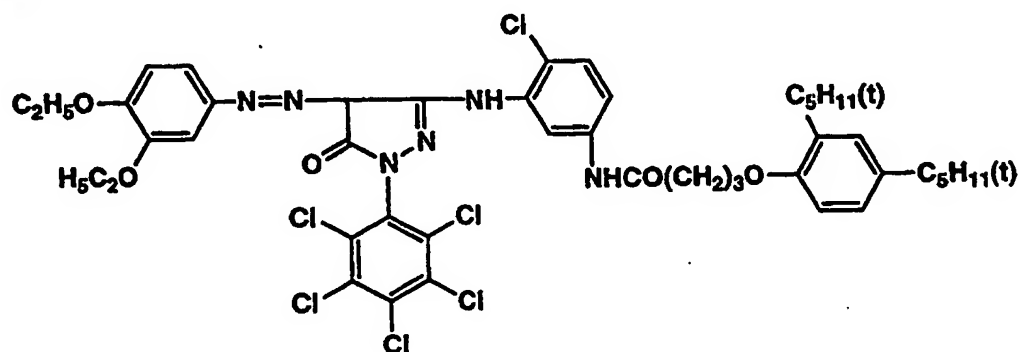
CC-1



CM-2

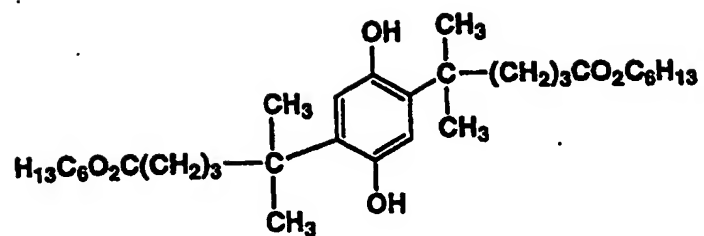


CM-3

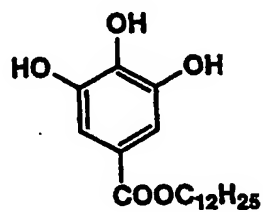




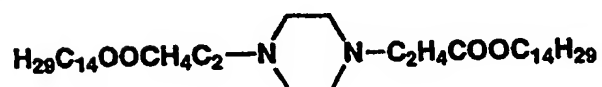
AS-1



AS-2

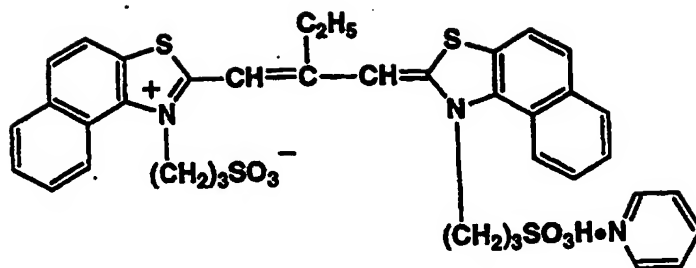


AS-3

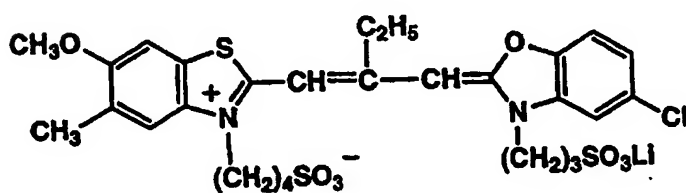




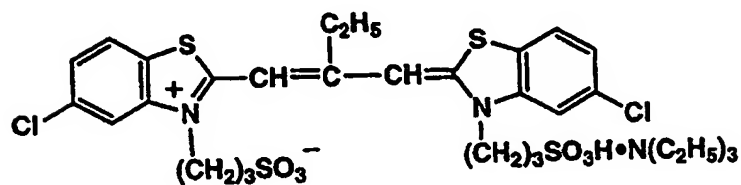
SD-4



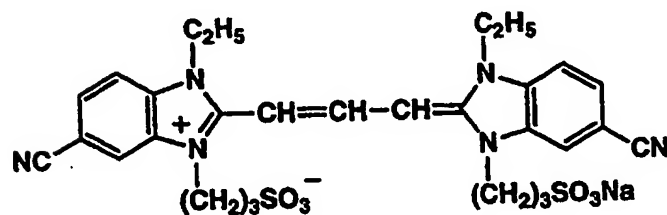
SD-5



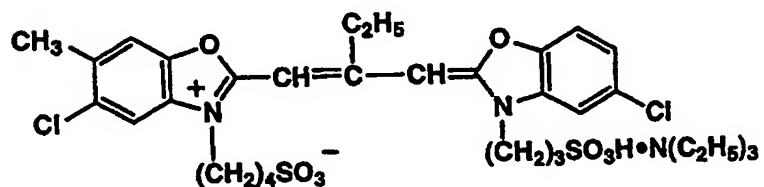
SD-6



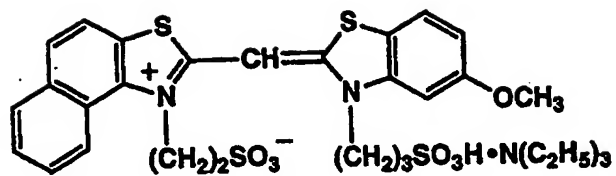
SD-7



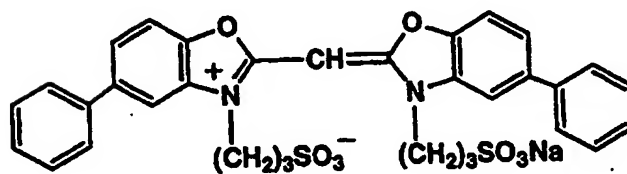
SD-8



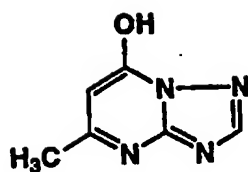
SD-9



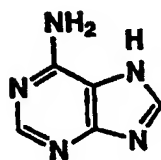
SD-10



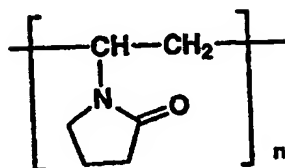
ST-1



ST-2



AF-1,2

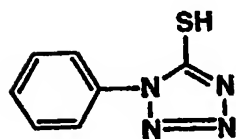


AF-1 Mw ≈ 10,000

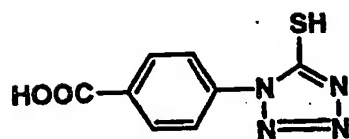
AF-2 Mw ≈ 100,000

n: 聚合度

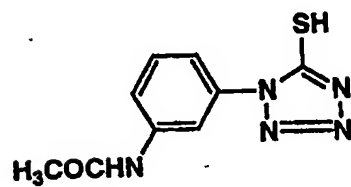
AF-3

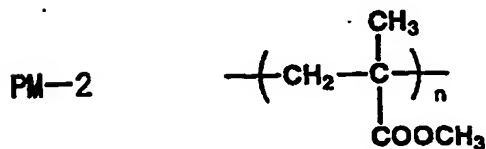
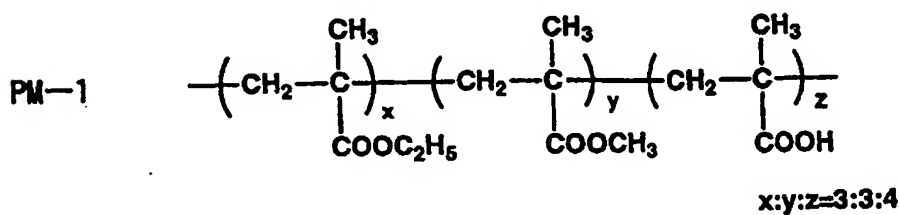
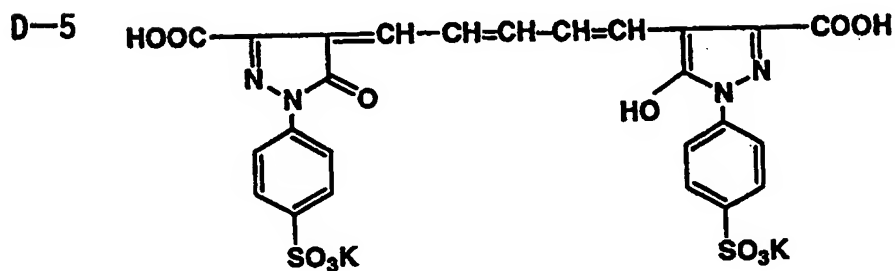
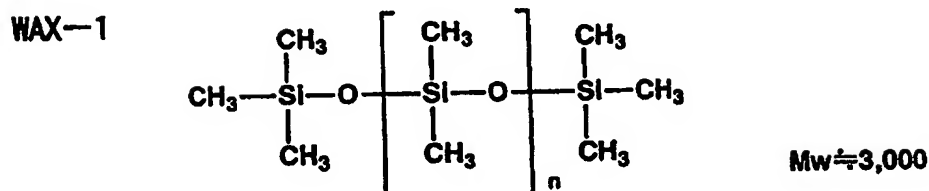
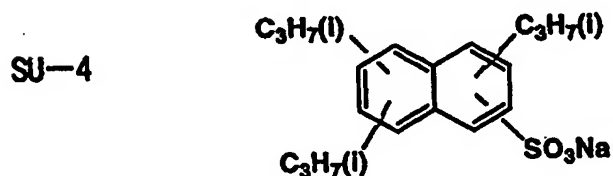
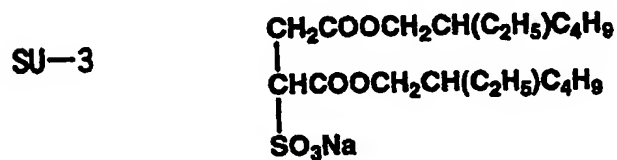
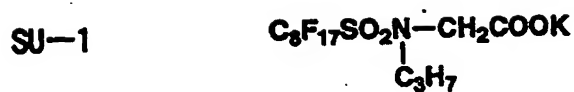


AF-4



AF-5







使用乳液EM-2至EM-16，除分别用乳液EM-2至EM-16代替乳液EM-1外，以制备样品201的相同方式制备照相样品202至216。

### 处理

按照实施例1的相似处理，将如此制备的照相材料样品分别对白色光进行图像曝光，除了将彩色显影时间改成3分15秒，并且相似地进行评价。结果示于表5。

表5

| 样品  | 感光度A | 灰雾   | 潜像稳定性 |    | 老化灰雾变化 | $\Delta D1$ | $\Delta D2$ |
|-----|------|------|-------|----|--------|-------------|-------------|
|     |      |      | B     | C  |        |             |             |
| 201 | 100  | 0.20 | -3    | -3 | +0.02  | 100         | 100         |
| 202 | 95   | 0.20 | -4    | -3 | +0.05  | 115         | 118         |
| 203 | 85   | 0.20 | -3    | -3 | +0.02  | 110         | 110         |
| 204 | 100  | 0.20 | -3    | -3 | +0.03  | 110         | 108         |
| 205 | 85   | 0.20 | -3    | -3 | +0.03  | 105         | 105         |
| 206 | 75   | 0.20 | -3    | -3 | +0.02  | 93          | 90          |
| 207 | 110  | 0.20 | -4    | -4 | +0.05  | 125         | 140         |
| 208 | 115  | 0.17 | -1    | -1 | +0.01  | 94          | 92          |
| 209 | 90   | 0.17 | -1    | -1 | +0.01  | 85          | 85          |
| 210 | 115  | 0.17 | -2    | -2 | +0.01  | 98          | 98          |
| 211 | 110  | 0.17 | -2    | -1 | +0.01  | 95          | 95          |
| 212 | 103  | 0.19 | -2    | -2 | +0.01  | 98          | 98          |
| 213 | 108  | 0.18 | -1    | -1 | +0.01  | 92          | 92          |
| 214 | 115  | 0.16 | -1    | -1 | +0.01  | 90          | 90          |
| 215 | 117  | 0.16 | -1    | -1 | +0.01  | 87          | 87          |
| 216 | 120  | 0.16 | -1    | -1 | +0.01  | 85          | 85          |

照相感光度由达到0.2加灰雾密度的密度时的曝光量倒数的相对值来表示，基于样品201的感光度为100(其中值越高说明感光度越大)。

关于潜像稳定性，将各样品在如下条件下老化，处理和评价。即在条件A中，将曝光后的样品在冰箱(-20℃)中老化直至马上处理之前，然后进行处

理；在条件B中，将曝光后的样品在25℃和60%RH环境中老化30天然后处理；在条件C中，将曝光后的样品在55℃和80%RH环境中老化30天并且处理。相对测定每个样品达到0.2加灰雾密度的密度时的曝光量倒数，基于条件A的值为100。此外，测定在条件B下的相对值的变化(即条件B和A之间相对值之差)和5 和在条件C下的相对值的变化(即条件C和A之间相对值之差)，并且分别表示为正常温度和正常湿度下(条件B)的潜像变化和在高温和高湿度(条件C)下的潜像变化。

对每个样品，测定在55℃和60%RH下老化20天之后并且在曝光之前处理的样品相对于在冰箱(-20℃)中老化之后处理的样品的灰雾密度增加率，并且10 表示为老化灰雾变化，用以说明老化稳定性的测量值。

颗粒度表示为当用测微光度计(PDA-5, 柯尼卡公司出品)扫描Dmin加0.5的密度时密度变化的标准偏差(RMS值)相对值，基于样品201的颗粒度为100，其中所说的测微光度计具有 $250 \mu m^2$ 的缝隙扫描面积。此时，值越小说明颗粒度越优越。

15 如下测定压力耐受性。使用刮痕测试仪(Shinto Kagaky公司出品)在23℃和55%RH的条件下，允许具有0.025mm顶部曲率的探针以恒定速度在样品上移动，同时装载5g负荷。之后，将样品曝光且处理，并且测定Dmin和Dmin加0.4的密度、负荷部分的密度变化、 $\Delta D1(Dmin)$ 和 $\Delta D2(Dmin+0.4)$ ，并且用基于样品201的 $\Delta D1$ 和 $\Delta D2$ 为100的相对值表示。此时，值越小说明压力耐20 受性优越。

如从表5的结果看出，含有本发明乳液的照相材料样品208至216显出增强的感光度和改进的储藏稳定性和压力耐受性。其中含乳液EM-16的216号样品显出了尤其优越的效果。

25 本发明显示效果的机理还不完全清楚，但短的双平面间距、和精确控制一个主要面与离其最近的平面之间间距与另一个主要面与离其最近的平面之间间距之比、以及平均颗粒厚度导致了整个颗粒的均匀性。如上所述，根据本发明可以获得卤化银乳液和使用该乳液的卤化银照相材料，该乳液可显出增强的感光度、优异的颗粒度和改进的压力耐受性。本发明所用的片状卤化银颗粒示于图2和3中。

30

实施例3



以下显示示例性地使用本发明所用的卤化银乳液单涂敷用于正负反射打印机的扩散转印照相光敏材料。即，根据JP-B 52-18024的实施例制备扩散转印照相材料样品301，条件是使用乳液EM-17、18和19分别作为第2层的红色光感碘溴化银乳液、第5层绿色光感碘溴化银乳液和第8层蓝色光感碘溴化

5 银乳液：

EM-17：多分散的碘溴化银乳液(3mol%碘化物)，平均颗粒直径 $1.7\mu\text{m}$ 。

EM-18：多分散的碘溴化银乳液(3mol%碘化物)，平均颗粒直径 $1.8\mu\text{m}$ 。

EM-19：多分散的碘溴化银乳液(3mol%碘化物)，平均颗粒直径 $2.0\mu\text{m}$ 。

按与样品301的相同方式制备样品302和303，不同之处是如下替换乳

10 液：

| 样品号 | 红色光感层乳液             | 绿色光感层乳液             | 蓝色光感层乳液                |
|-----|---------------------|---------------------|------------------------|
| 301 | EM-17(150)          | EM-18(100)          | EM-19(129)             |
| 302 | EM-7(65)碘溴化银h (65)  | EM-6(45)碘溴化银c (45)  | EM-7(59)<br>EM-6(59)   |
| 303 | EM-16(65)碘溴化银h (65) | EM-11(45)碘溴化银c (45) | EM-16(59)<br>EM-11(59) |

圆括内的数是指银涂布量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。评价各个样品的图像密度级数和曝光和显影时的温度依赖性。

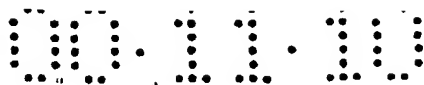
### 图像密度级数

15 在拍照了用于 $20^\circ\text{C}$ 环境所用感光测定的黑白和彩色图像并且通过成对压辊使显影剂组合物显影之后，以时间间隔评价通过红色光测量的蓝绿色图像密度的级数。

### 曝光和显影时的温度依赖性

20 测试 $10^\circ\text{C}$ 和 $30^\circ\text{C}$ 的上述图像密度级数。结果如下。

| 温度                 | 样品  | 30秒  | 45秒  | 60秒  |
|--------------------|-----|------|------|------|
| $10^\circ\text{C}$ | 301 | 1.26 | 1.49 | 1.68 |
|                    | 302 | 1.30 | 1.57 | 1.81 |
|                    | 303 | 1.57 | 1.74 | 1.97 |
| $20^\circ\text{C}$ | 301 | 1.37 | 1.65 | 1.84 |



|     |     |      |      |      |
|-----|-----|------|------|------|
| 30℃ | 302 | 1.41 | 1.72 | 1.92 |
|     | 303 | 1.63 | 1.93 | 2.03 |
|     | 301 | 1.46 | 1.71 | 2.00 |
|     | 302 | 1.59 | 1.83 | 2.04 |
|     | 303 | 1.78 | 2.04 | 2.06 |

从上述结果看出，使用本发明所用卤化银片状颗粒，乳液的扩散转印照相材料样品显出提高了的成像速度和较低的显影温度依赖性，尽管银的覆盖率下降，并且样品303在视觉评价的图像颗粒度方面优越。

5

#### 实施例4

以下显示示例性地使用本发明所用的卤化银乳液单涂敷用于反射打印机的剥离型扩散转印照相光敏材料。即，根据JP-A 11-50949的实施例制备剥离型扩散转印照相材料样品401，条件是制备具有以下平均颗粒直径的多分散规则晶体颗粒乳液作为红色光感碘溴化银层的碘溴化银(0.7、1.5和1.8  $\mu$  m)、绿色光感碘溴化银层的碘溴化银(0.6、1.1和1.3  $\mu$  m)和蓝色光感碘溴化银层的碘溴化银(1.2和2.0  $\mu$  m)。

按与样品401的相同方式制备样品402和403，不同之处是用实施例2所用的乳液替换乳液，如下：

| 样品号 | 红色光感层乳液               | 绿色光感层乳液               | 蓝色光感层乳液    |
|-----|-----------------------|-----------------------|------------|
| 402 | EM-7(0.5)碘溴化银h (0.5)  | EM-6(0.3)碘溴化银c (0.3)  | EM-7(0.5)  |
|     |                       |                       | EM-6(0.5)  |
| 403 | EM-16(0.5)碘溴化银h (0.5) | EM-11(0.3)碘溴化银c (0.3) | EM-16(0.5) |
|     |                       |                       | EM-11(0.5) |

15 圆括内的数是指银涂布量  $\mu$  g/cm<sup>2</sup>。与实施例3相似，评价样品的图像密度级数和曝光显影温度依赖性。结果，使用本发明所用卤化银片状颗粒乳液的扩散转印照相材料显出优越的性能。特别是，样品403的图像颗粒度优越。

| 温度 | 样品 | 45秒 | 60秒 | 90秒 | 120秒 |
|----|----|-----|-----|-----|------|
|----|----|-----|-----|-----|------|

00.11.10

|      |     |      |      |      |      |
|------|-----|------|------|------|------|
| 10°C | 401 | 1.03 | 1.24 | 1.49 | 1.66 |
|      | 402 | 1.17 | 1.31 | 1.58 | 1.82 |
|      | 403 | 1.22 | 1.58 | 1.75 | 1.98 |
| 20°C | 401 | 1.19 | 1.38 | 1.67 | 1.85 |
|      | 402 | 1.20 | 1.43 | 1.71 | 1.91 |
|      | 403 | 1.25 | 1.64 | 1.89 | 2.03 |
| 30°C | 401 | 1.25 | 1.45 | 1.72 | 2.01 |
|      | 402 | 1.27 | 1.57 | 1.80 | 2.05 |
|      | 403 | 1.31 | 1.76 | 2.07 | 2.09 |

说明书附图

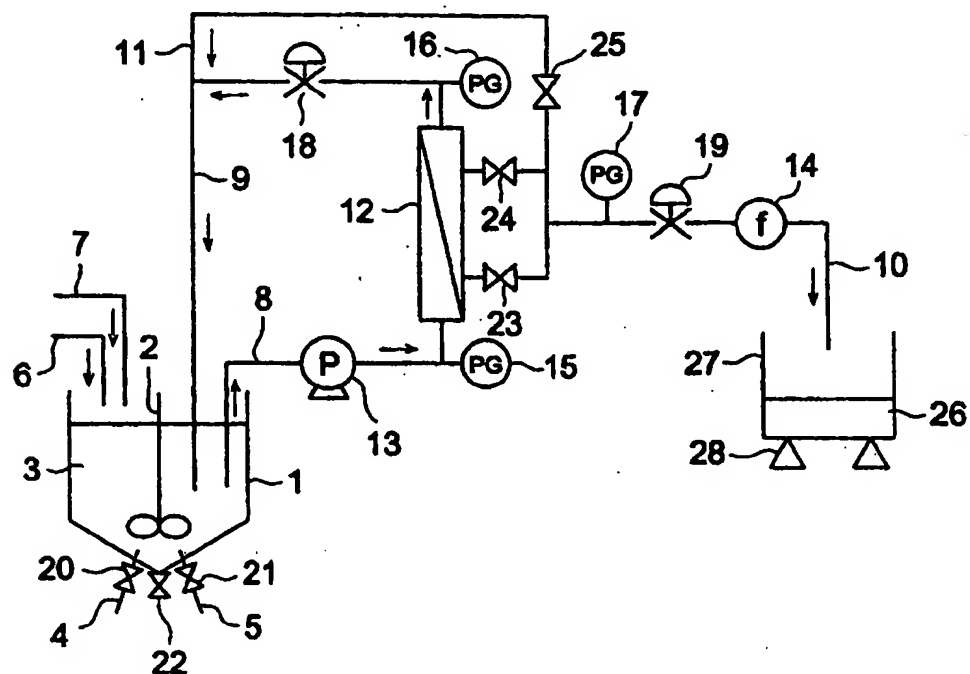


图 1

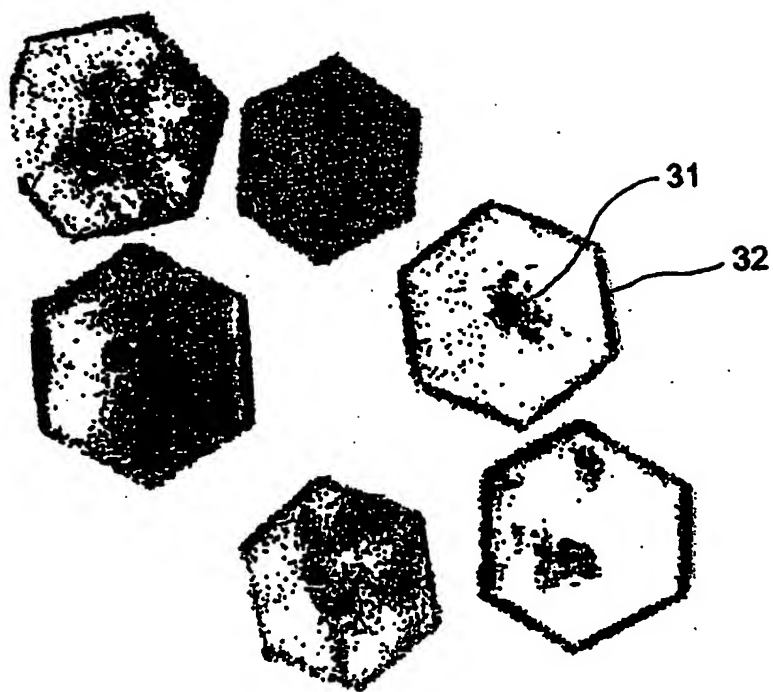


图 2

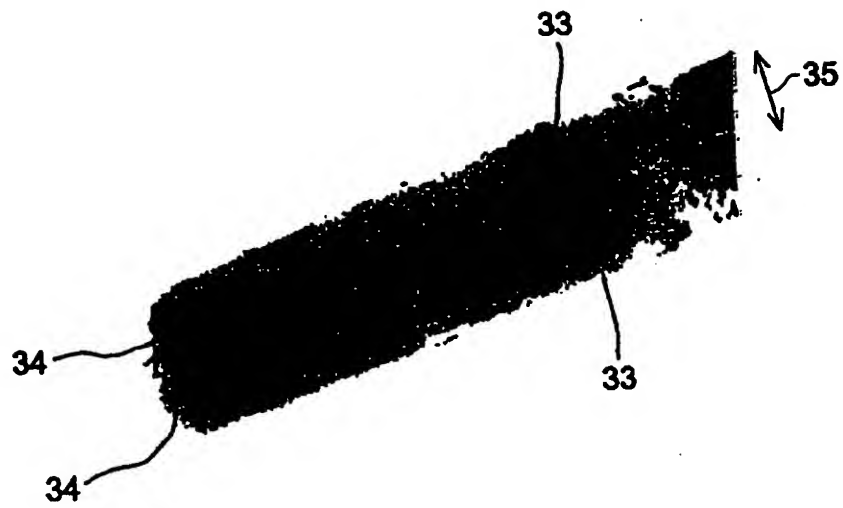


图 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**